

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAMIRO FARIA FRANÇA

“CORRELAÇÃO ESTRUTURA/PROPRIEDADES DAS MADEIRAS
TERMOTRATADAS” DE *Pinus* sp. E *Eucalyptus* spp”.

CURITIBA

2019

RAMIRO FARIA FRANÇA

“CORRELAÇÃO ESTRUTURA/PROPRIEDADES DAS MADEIRAS
TERMOTRATADAS” DE *Pinus* sp. E *Eucalyptus* spp”.

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal, Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientadora: Prof. Dra. Graciela Inez Bolzón de Muniz

Coorientadores: Prof. Dra. Silvana Nisgoski

Prof. Dra. Simone Morrone

CURITIBA

2019

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

França, Ramiro Faria

“Correlação estrutura/propriedades das madeiras termotratadas” de
Pinus sp. e Eucalyptus spp. / Ramiro Faria França. – Curitiba, 2019.
89 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inéz Bolzón de Muñiz

Coorientadoras: Profa. Dra. Silvana Nisgoski

Profa. Dra. Simone Morrone

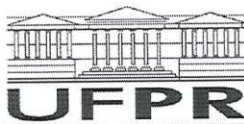
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa:
Curitiba, 22/02/2019.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Madeira - Anatomia. 2. Madeira - Propriedades mecânicas. 3.
Madeira - Química. 4. Madeira - Propriedades térmicas. 5. Pinheiro. 6.
Eucalipto. 7. Teses. I. Bolzón de Muñiz, Graciela Inéz. II. Nisgoski,
Silvana. III. Morrone, Simone. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.811.1



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
FLORESTAL - 40001016015P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RAMIRO FARIA FRANÇA** intitulada: "**Correlação Estrutura/Propriedades das Madeiras Termotratadas de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.***", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.


A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.


Curitiba, 22 de Fevereiro de 2019.


GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ
Presidente da Banca Examinadora


VALCINEIDE OLIVEIRA DE ANDRADE TANOBE
Avaliador Externo (UFPR)


PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI
Avaliador Interno (UFPR)


ANA MARIA ISABEL GIMENEZ
Avaliador Externo (UNSE)


SIMONE RIBEIRO MORRONE
Avaliador Externo (UFPR)

DEDICO

*Aos meus familiares, em especial,
meus pais, Divanildo e Ivani, minha
irmã, Jade e meus padrinhos, Ivan e
Eliane.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Pai Celestial, fonte de fé inesgotável, que é luz para todos Os caminhos.

A Profa. Dra. Graciela Inez Bolzón de Muniz e a Profa. Dra. Silvana Nisgoski, que me acompanham desde as primeiras lâminas histológicas de madeira analisadas na iniciação científica e que também foram minhas orientadoras durante o desenvolvimento da dissertação, sempre com total liberdade para a execução dos trabalhos.

A Profa. Dra. Simone Morrone pelo auxílio e sugestões para o aprimoramento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro Cademartori, pela grande colaboração e sugestão de análises a serem realizadas para o engrandecimento deste trabalho.

A Profa. Ana Maria Gimenez e Profa. Valcineide Tanobe pelas contribuições.

Ao Prof. Dr. Ricardo Klitzke, Prof. Dr. Romano Timofeiczky, Prof. Dr. Márcio Pereira da Rocha, meus amigos atletas, pelas conversas e conselhos.

Ao Prof. Dr. Ivan Venson, grande tenista, pelo auxílio.

Aos demais docentes do curso de Engenharia Industrial Madeireira e do programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A Msc. Eliane Silva do Laboratório de Anatomia da Madeira (UFPR) e Mauro Távora do Laboratório de Usinagem da Madeira (UFPR).

A Profa. Dra. Patrícia Soffiati do Departamento de Botânica (UFPR).

Ao Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro, coordenador do C-LABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e ao Dr. André Assmann.

Ao Prof. Dr. Walter Luis Mikos do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-Curitiba) e ao acadêmico Raul Siqueira Bortolanza.

A Msc. Grazielli da Rocha do Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (UFPR).

Aos servidores administrativos da secretaria do Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal (UFPR), Reinaldo e David.

Ao Prof. Dr. Douglas Carvalho, por alguns meses colega de docência na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-Dois Vizinhos) e contemporâneo nesse período de pós-graduação.

A todos os meus amigos da Pós Graduação, em especial a Thaís Gonçalves, umas das maiores especialistas em anatomia da madeira do Brasil, ao Claudio Gumane, Felipe Zatt e Nelson Marinho.

A toda equipe do Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira, Helena Vieira, Joilan Xipaia, Cibelle Maria e Tawani Naide.

Aos meus amigos Aline Marchesan e Renato Marchesan.

A Profa. Dra. Madalena Santos e a toda Coordenação do Curso de Engenharia Florestal (UTFPR-Dois Vizinhos).

A todos os amigos, familiares e em especial a Andresa Dill, pela paciência e motivação para a finalização deste trabalho.

Aos demais que colaboraram direta e indiretamente para este resultado.

Uma menção aqui se faz necessária a duas senhoras muito especiais, *in memoriam*, professoras e inspirações para profissão que escolhi, D. Agar Ribeiro Faria que muito contribuiu para minha educação e dedicação aos estudos e D. Yvette Ribeiro Panigassi.

Muito Obrigado!

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”.

Cora Coralina

RESUMO

A exposição da madeira a temperaturas elevadas, acima de 140°C, vem sendo utilizada para melhoria de suas características, buscando melhor desempenho do material em diferentes usos. O objetivo deste trabalho foi avaliar quais são os efeitos da temperatura nas propriedades da madeira. Foram analisadas alterações anatômicas e na superfície: modificações químicas e morfológicas. Quatro temperaturas foram utilizadas, a saber: 140°C, 180°C, 220°C e 260°C, com dois tempos de exposição, 1h e 4h. Microscópicas alterações foram verificadas com o aumento na temperatura do tratamento, mais explícitas na parede dos elementos celulares e em células parênquimáticas. As alterações na parede celular foram corroboradas pelo ensaio mecânico de nanoindentação, demonstrando diminuição do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura de exposição e tendência ao aumento da dureza na superfície. Não foram comprovadas variações na rugosidade do material, apesar de leve diminuição dos valores médios obtidos, porém foram detectadas variações da molhabilidade da superfície através da medição do ângulo de contato, com temperaturas superiores de tratamento ocasionando maiores ângulos da água com a superfície da madeira. Mudanças na cor das espécies avaliadas foram mais perceptíveis em temperaturas superiores a 180°C, sendo o tempo de exposição fator de alta interferência nos parâmetros colorimétricos. Resultados indicam a diminuição da luminosidade e das coordenadas cromáticas a^* e b^* , sendo que os valores de ΔE para o tratamento com tempo de exposição de 4h são bem superiores ao menor tempo de exposição testado. Ao analisar espectros de FTIR para superfície de madeiras tratadas foi possível identificar variação em bandas específicas relacionadas a degradação de componentes fundamentais da madeira. E através de análise de componentes principais foi possível identificar uma homogeneização química das espécies tratadas a 260°C.

Palavras – chave: Tratamento térmico. Anatomia da madeira. Análise de superfície.

ABSTRACT

The exposure of wood to high temperatures has been used to improve its characteristics, seeking a better performance of the material in different uses. The objective of this work was to evaluate the effects of temperature on wood properties. Anatomical and surface alterations were analyzed: chemical and morphological changes. Four temperatures were used, namely: 140 ° C, 180 ° C, 220 ° C and 260 ° C, with two exposure times, 1h and 4h. Microscopic changes were verified with the increase in treatment temperature, more explicit in the wall of cellular elements and in parenchyma cells. Changes in the cell wall were corroborated by the nanoindentation mechanical test, demonstrating a decrease in the modulus of elasticity with increasing exposure temperature and tendency to increase surface hardness. No variations were observed in the roughness of the material, although slight decrease of the average values obtained, but variations of the wettability of the surface were detected through the measurement of the contact angle, with higher treatment temperatures causing larger angles of water with the surface of the wood. Changes in the color of the evaluated species were more noticeable in temperatures higher than 180 ° C, being the exposure time factor of high interference in the colorimetric parameters. Results indicate the decrease in brightness and chromatic coordinates a^* and b^* , with ΔE values for treatment with exposure time of 4h being well above the shortest exposure time tested. When analyzing FTIR spectra for the surface of treated wood, it was possible to identify variation in specific bands related to the degradation of the fundamental wood components. And through analysis of main components it was possible to identify a chemical homogenization of the treated species at 260 ° C.

Keywords: Heat treatment. Wood anatomy. Surface analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 –	CURVAS TG E dTG PARA ESPÉCIES DE MADEIRA	37
FIGURA 2 –	COMPORTAMENTO DO TEOR DE EXTRATIVOS.....	39
FIGURA 3 –	ESPECTROS FTIR MÉDIOS DAS AMOSTRAS ANALISADAS.	42
FIGURA 4 –	REGIÃO ESPECTRAL DE <i>FINGERPRINTING</i> DA MADEIRA DE CONÍFERAS E FOLHOSAS	43
FIGURA 5 –	REGIÃO ESPECTRAL DE <i>FINGERPRINTING</i> DAS AMOSTRAS DE <i>Eucalyptus</i> SPP.	44
FIGURA 6 –	ESPECTROS NIR MÉDIOS DAS AMOSTRAS ANALISADAS.	48
FIGURA 7 –	GRÁFICO DE SCORES PARA PCA COM ESPECTROS ORIGINAIS (140°C).	49
FIGURA 8 –	GRÁFICO DE SCORES PARA PCA COM ESPECTROS ORIGINAIS (260°C).	50
FIGURA 9 –	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS: ESPÉCIES E TRATAMENTOS.	51
FIGURA 10 –	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS: ESPÉCIES E TRATAMENTOS.	52
FIGURA 11 –	TRAQUEÍDES DE LENHO INICIAL DE <i>Pinus</i> sp. SUBMETIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS.	53
FIGURA 12 –	CORTES TRANSVERSAIS EM MEV DE <i>Pinus</i> sp. SUBMETIDOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.	55
FIGURA 13 –	SEÇÕES LONGITUDINAIS EM MEV DE <i>Pinus</i> sp.....	56
FIGURA 14 –	SEÇÕES RADIAIS DE <i>Pinus</i> sp. EM MEV TRATADOS TERMICAMENTE.	56
FIGURA 15 –	IMAGENS MICROSCÓPICAS DE <i>Eucalyptus</i> spp. TRATADOS TERMICAMENTE.	58

FIGURA 16 – IMAGENS TRANSVERSAIS DE MEV DE <i>Eucalyptus</i> spp. TRATADOS TERMICAMENTE.	59
FIGURA 17 – SEÇÕES RADIAIS EM MEV DE <i>Eucalyptus</i> spp. TRATADOS TERMICAMENTE.	60
FIGURA 18 – RESULTADOS DO ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO DA PAREDE CELULAR.	63
FIGURA 19 – PERFIL 3D DA SUPERFÍCIE DE <i>E. saligna</i>	66
FIGURA 20 – COMPORTAMENTO DO ÂNGULO DE CONTATO PARA <i>Eucalyptus</i> spp. E <i>Pinus</i> sp.	67
FIGURA 21 – VARIAÇÃO DA LUMINOSIDADE L* PARA EM AMBOS OS TEMPOS DE EXPOSIÇÃO.	72
FIGURA 22 – VARIAÇÃO DO PARÂMETRO COLORIMÉTRICO a* e b* EM AMBOS OS TEMPOS DE EXPOSIÇÃO.	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – VALORES DE PERDA DE MASSA PARA TRATAMENTOS COM 4h DE EXPOSIÇÃO.....	38
TABELA 2 – VALORES DE MOE E DUREZA OBTIDOS EM ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO.	62
TABELA 3 – VALORES DE RUGOSIDADE PARA SUPERFÍCIES DE <i>Eucalyptus</i> spp.....	65
TABELA 4 – VALORES DO ÂNGULO DE CONTATO NAS AMOSTRAS.....	66
TABELA 5 – ΔE^* COM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO.....	69
TABELA 6 – VALORES DE COORDENADAS CROMÁTICAS PARA <i>Pinus</i> sp.	69
TABELA 7 – VALORES DE COORDENADAS CROMÁTICAS PARA <i>Eucalyptus</i> spp.....	70
TABELA 8 – COMPORTAMENTO DA SATURAÇÃO E DO ÂNGULO DE TINTA.....	71
TABELA 9 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA <i>Pinus</i> SP	74
TABELA 10 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA <i>Eucalyptus</i> SPP	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	CONTEXTO E PROBLEMA.....	18
1.2	OBJETIVOS.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	EFEITOS DA EXPOSIÇÃO DA MADEIRA AO CALOR.....	21
2.2	EFEITOS DA TEMPERATURA NA PAREDE CELULAR	22
2.3	MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM MADEIRAS TRATADAS TERMICAMENTE	24
2.4	EFEITOS DA TEMPERATURA SOBRE A SUPERFÍCIE DA MADEIRA ..	26
3	MATERIAL E MÉTODOS	29
3.2	MICROTÉCNICA E ANÁLISE ANATÔMICA.....	30
3.3	COLORIMETRIA.....	30
3.4	MOLHABILIDADE.....	31
3.5	RUGOSIDADE SUPERFICIAL	32
3.6	NANOINDENTAÇÃO DA PAREDE CELULAR.....	32
3.7	TERMOGRAVIMETRIA: TG/DTG.....	33
3.8	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	33
3.9	TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS	34
3.10	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FTIR.....	34
3.11	TERMOGRAVIMETRIA	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	AVALIAÇÃO DA ALTERAÇÃO DE MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA SUPERFÍCIE	36
4.1.1	Termogravimetria	36
4.1.2	Teor de extrativos totais	39
4.1.3	Espectroscopia FTIR.....	42

4.1.4 Espectroscopia NIR.....	46
4.2 ALTERAÇÕES MORFOLÓGICAS DA MADEIRA E DA SUPERFÍCIE	53
4.2.1 Alterações anatômicas	53
4.2.2 Propriedades mecânicas da parede celular	61
4.2.3 Rugosidade da superfície.....	64
4.2.4 Molhabilidade da superfície.....	66
4.3 VARIAÇÃO COLORIMÉTRICA DAS AMOSTRAS.....	68
4.4 MATRIZES DE CORRELAÇÕES.....	74
5 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E PROBLEMA

Diferentes métodos de tratamento e modificações são realizados para aumentar certas características de alguns materiais, para a madeira cada vez mais, são pesquisados e aplicados estes métodos, tornando a um material mais competitivo frente a seus concorrentes para diversas aplicações.

Apesar de suas inúmeras possibilidades de aplicação, a madeira ainda é limitada por algumas características peculiares, especialmente, sua anisotropia, heterogeneidade e higroscopicidade.

Processos que envolvem emprego de elevadas temperaturas no lenho são utilizados de diferentes formas, com objetivo de tornar mais eficiente a secagem da madeira ou enriquecer algumas de suas propriedades, via tratamentos térmicos.

Os tratamentos térmicos são utilizados para diferentes finalidades, as principais são: aumento das propriedades mecânicas, da resistência contra ataque de agentes biodeterioradores, das propriedades energéticas e sua modificação estética, sua cor, por exemplo.

É visto, de um modo geral, que a temperatura pode causar na madeira mudanças significativas em sua morfologia e sua composição química. Embora estejamos tratando de um material biológico heterogêneo, algumas propriedades se comportam de maneira comum para madeiras de diferentes espécies.

Inúmeros trabalhos abordaram o tratamento térmico como tema central, mas suas respostas apontam no sentido da avaliação das propriedades físicas e mecânicas da madeira, havendo poucos estudos relacionados aos efeitos causados na estrutura anatômica das espécies e nas propriedades mecânicas dos próprios elementos celulares e direcionados para análise da superfície.

A textura da superfície e outras propriedades superficiais da madeira são importantes durante a sua utilização, seja como material construtivo ou mobiliário, para uso interno ou exposto a intempéries.

Normalmente as condições da superfície são desprezadas para escolha do tratamento final, espera-se com este estudo fornecer informações para a seleção adequada de tratamentos térmicos, com base nas características de superfície necessárias, por exemplo, para determinados acabamentos. Além de proporcionar um melhor entendimento com relação aos efeitos da exposição da madeira a temperaturas elevadas.

Espécies exóticas foram aqui utilizadas, provenientes de florestas plantadas, sendo as mais indicadas para o tratamento térmico no Brasil, visto o menor valor de mercado e a intenção de substituição às madeiras nativas tropicais, aumentando o valor agregado deste material.

Dentre os propósitos, o presente trabalho aborda de forma direta, as modificações morfológicas e alterações na superfície do material causadas pela ação direta do calor, além das modificações químicas e propriedades físicas mais relevantes.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi investigar as modificações morfológicas e químicas provocadas pela temperatura na superfície da madeira e identificar comportamentos semelhantes em diferentes espécies de coníferas e folhosas.

São objetivos específicos:

- Caracterizar qualitativamente alterações na composição química da superfície do material tratado termicamente;

- Avaliar se a estrutura anatômica da madeira é susceptível a danos causados no intervalo de temperaturas utilizadas para tratamentos térmicos;
- Quantificar as alterações morfológicas das espécies avaliadas a partir dos elementos celulares;
- Descrever o efeito da temperatura na rigidez da parede celular;
- Inferir o quanto a exposição a alta temperatura afeta o comportamento da superfície do material em relação ao desempenho higroscópico;
- Demonstrar quantitativamente a variação colorimétrica e de rugosidade após exposição ao calor;
- Estabelecer, quando possível, relações entre os fatores avaliados para melhor compreensão dos efeitos do tratamento térmico na superfície do material;

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 EFEITOS DA EXPOSIÇÃO DA MADEIRA AO CALOR

Além da motivação causada pelas melhorias da madeira após a exposição a temperatura, sendo as características básicas já bem compreendidas, a segunda razão pela qual o efeito da temperatura neste material é estudado é a análise de mudanças no lenho quando exposto ao fogo (GONZALES-PENA et al, 2009; KACIKOVÁ et al, 2013).

As alterações nas propriedades da madeira durante o tratamento térmico dependem de fatores intrínsecos ao material, espécie, teor de umidade e suas características, além de fatores relacionados ao ambiente: método de aquecimento, presença ou ausência de um gás protetor e a temperatura, com maior influência que o tempo de tratamento, normalmente entre 160 e 260°C (YILDIZ et al, 2006; KESIC et al, 2014).

Ainda segundo Yildiz et al (2006) reações de degradação durante o processo são influenciadas pela atmosfera de aquecimento, como por exemplo, na presença de oxigênio a degradação térmica é mais rápida do que em uma atmosfera inerte.

Brito et al (2006) avaliando o efeito da termorretificação em amostras de *Eucalyptus grandis*, discute a tendência de aumento na massa específica da madeira com a elevação da temperatura, ainda que não significativas. Os autores supõe que o aumento da perda de massa do material não ocorre nas mesmas proporções da redução de volume.

Com o tratamento térmico há aumento da estabilidade dimensional, isso ocorre devido a degradação de grupos de hidroxila, a degradação destas moléculas faz com que a afinidade com a água diminua (ESTEVES e PEREIRA, 2009; ÖZGENÇ et al, 2017).

Segundo Esteves e Pereira (2009) uma das características mais importantes no tratamento térmico é a perda de massa, sendo utilizada também como parâmetro de qualidade. Porém, os autores ressaltam a dificuldade em utilizar este índice em comparações visto que há diferentes processos utilizados, variando o meio de aquecimento, temperatura final, umidade inicial da madeira e espécie.

2.2 EFEITOS DA TEMPERATURA NA PAREDE CELULAR

A análise anatômica da madeira é uma ferramenta já consagrada para análise do arranjo celular, tanto de maneira qualitativa, quanto de maneira quantitativa. Diversos autores abordam este tema, porém, em sua maior parte os trabalhos tratam de temperaturas acima de 350°C (NISGOSKI et al, 2014; MUNIZ et al, 2012¹; MUNIZ et al, 2012²; MUNIZ et al, 2013), avaliando alterações em materiais carbonizados e demonstrando a manutenção do arranjo celular, de maneira qualitativa.

A estrutura anatômica da madeira também é afetada pela temperatura, são relatadas a ocorrência de fissuras tangenciais e radiais, deformação nas fibras libriformes e colapsos dos vasos (ESTEVES e PEREIRA, 2009).

Modificações anatômicas após tratamentos térmicos em temperaturas inferiores a 200°C foram apresentadas para coníferas (BOONSTRA et al, 2006) e para folhosas (BOONSTRA et al, 2006²). Os autores fazem referência a dependência dos efeitos analisados às espécies de madeira e condições de aquecimento.

Gonzalez-Peña et al (2009) relatam redução no plano transversal de amostras submetidas ao tratamento térmico e citam a volatilização dos constituintes da madeira e uma pequena densificação da parede celular como fatores causadores desta alteração.

É importante também a avaliação de propriedades mecânicas das fibras vegetais individualizadas, sendo amplamente reconhecido que o comportamento mecânico de um composto polimérico é resultado da morfologia e das propriedades mecânicas de seus elementos celulares (BOURMAUD e BAILEY, 2010).

A nanoindentação surgiu como ferramenta para medição de propriedades mecânicas em nano e microescala em tecidos e outros materiais. A técnica tem sido utilizada para medir características microestruturais de materiais sintéticos ou biológicos, sendo indicado para madeira pelo fato de que o tamanho das estruturas celulares da madeira dificultar um teste individualizado. O método consiste na aplicação de uma carga controlada na superfície para induzir uma deformação local. Durante o carregamento, carga e profundidade são gravadas simultaneamente, o que permite a obtenção de propriedades como a dureza e o módulo de indentação (EBENSTEIN e PRUITT, 2006; BRANDT et al, 2010; WAGNER et al, 2014).

Ensaio de nanoindentação são realizados através da inserção de um penetrador do tipo Berkovich, com geometria definida e padrão, através da superfície de um material e apesar de fornecerem valores inferiores de módulo de elasticidade aos obtidos em ensaios de tração convencionais de fibras vegetais, demonstram potencial para comparação das propriedades mecânicas da parede celular (SOCCALINGAME et al, 2015).

Além da anisotropia das fibras, camadas internas da parede secundária vegetal possuem diferentes ângulos das microfibrilas, além de composição química distinta, o que acarreta em resultados diferentes de módulo de elasticidade de acordo com o local de penetração, por exemplo: reduzido na região da lamela média por ausência de celulose e mais alto na região S2 pelos menores ângulos das microfibrilas e o eixo axial das células (WIMMER et al, 1997; CICHOCKI JR e THOMASON, 2002; GINDL e SCHÖBERL, 2004).

Com relação a superfície do material tratado termicamente, a exposição a temperaturas elevadas levam a uma compactação da estrutura da madeira, tanto na superfície longitudinal quanto na superfície transversal, devido a saída da água e as modificações nos arranjos macromoleculares (CROITORU et al, 2018).

2.3 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM MADEIRAS TRATADAS TERMICAMENTE

A parede celular vegetal tem como principal componente a celulose, polissacarídeo formado basicamente pela repetição de monômeros de glicose e que se mantém unidas para formação de microfibrilas, estas por sua vez embebidas em uma matriz composta por hemiceluloses e pectinas (EVERT, 2013).

As transformações na madeira durante o aumento de temperatura podem ser melhor compreendidas da seguinte maneira, na primeira fase, até os 100°C há saída da água livre e capilar da madeira. Entre 100° e 250°C ainda há eliminação de água, retida pela parede celular e também adsorvida junto as hidroxilas das polioses, há também a eliminação da água de constituição da madeira, a perda desta água está associada a uma degradação irreversível da madeira. Na fase entre 250° e 330°C, ocorre, em geral, a decomposição da hemicelulose. Entre 330° e 370°, autores supõem a ocorrência da degradação da celulose. Após os 370°C, há de fato produção de carvão, e esta fase está fortemente ligada a degradação da lignina (BRITO et al, 2006).

O tratamento térmico da madeira traz modificações na composição química, há degradação de compostos da parede celular e também dos extrativos, sendo que estas alterações dependem da duração e da temperatura final do tratamento (ESTEVES e PEREIRA, 2009).

Os principais componentes da madeira e responsáveis pela sua higroscopicidade, a celulose e as hemiceluloses sofrem alterações após o tratamento térmico. As hemiceluloses são degradadas, há despolimerização parcial da lignina e aumento da cristalinidade da celulose (ESTEVES e PEREIRA, 2009; LI et al, 2017; SILVEIRA et al, 2018).

Mesmo em baixas temperaturas as hemiceluloses são os primeiros compostos a serem degradados termicamente. O estágio inicial desta decomposição é a desacetilação, o ácido acético é liberado e, como catalisador de despolimerização, aumenta ainda mais a decomposição das hemiceluloses (TJEERDSMA et al, 1998; BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006).

Segundo Candelier et al (2011), a degradação térmica da hemicelulose começa na faixa entre 210 e 230°C e, devido a diminuição desses grupos hidroxila, reflete na diminuição da higroscopicidade do material, associada fortemente ao aumento da estabilidade dimensional (ZHANG et al, 2017).

A fração cristalina da molécula de celulose é mais resistente ao calor, desta forma, com o aumento de temperatura, a cristalinidade da celulose aumenta devido a degradação de sua fração amorfa. Regiões amorfas da molécula de celulose são transformadas estruturalmente levando a configurações moleculares menos susceptíveis a reação com água (GONZALEZ-PEÑA et al, 2009).

Componentes acidentais, os extrativos possuem menor massa molecular, são formados por diferentes compostos químicos que se degradam em temperaturas mais baixas devido a sua volatilidade (POLETTTO et al, 2012).

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta utilizada para obtenção rápida de informações sobre as estruturas dos constituintes da madeira e modificações químicas ocorridas no material. O espectro infravermelho é assim dividido: infravermelho próximo (NIR), 4.000 a 12.820 cm^{-1} ; Infravermelho médio (MIR), 400 a 4.000 cm^{-1} e infravermelho distante (FAR), 10 a 400 cm^{-1} (PANDEY, 1999; WORKMAN, 2000)

Em se tratando de espectroscopia vibracional, a espectroscopia do infravermelho próximo (NIR), amplamente utilizada em pesquisas do setor florestal, expõe a amostra à radiação eletromagnética com comprimento de onda na região entre 800 e 2.500nm, certa intensidade desta radiação é refletida pela superfície da amostra e analisada como uma função de comprimento de onda, apresentada como espectro de absorbância (MAGALHÃES et al, 2006; MUNIZ et al, 2012³; LENGOWSKI et al, 2018).

A técnica FTIR, utilizada para caracterização de materiais, integra a área de análises através da espectroscopia no infravermelho, sendo a análise espectroscópica com transformada de Fourier um processo matemático para análise em seus componentes de frequência com suas correspondentes amplitudes (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000; EVORA et al, 2002).

Segundo Pastore et al (2008) os métodos espectroscópicos são comumente utilizados para investigação da composição química da madeira e das técnicas disponíveis, a mais utilizada é a DRIFT, devido ao fato de que através de ATR, reflectância total atenuada o contato óptico do cristal com a amostra tem de ser eficiente.

2.4 EFEITOS DA TEMPERATURA SOBRE A SUPERFÍCIE DA MADEIRA

A conversão da madeira em um produto de maior valor agregado via tratamentos físicos e químicos, é um tema de grande interesse, especialmente a modificação via tratamentos térmicos, processo mais eficiente para melhoria da durabilidade da madeira, aumentando a resistência à degradação por UV, diminuindo a higroscopicidade, aumentando a estabilidade e a dureza superficial da madeira (GONZALES-PENA et al, 2009; CROITORU et al, 2018).

Processos de aplicação de calor a madeira, a temperaturas inferiores às que resultam na degradação dos componentes fundamentais, entre 160° e 260°C, têm como principal objetivo fornecer características diferenciadas ao material, sendo interessante para algumas aplicações. A exposição a temperaturas inferiores a 140°C causam irrisórias modificações e acima de 160°C, alterações indesejáveis no material (BRITO et al, 2006; ESTEVES e PEREIRA, 2009; CADEMARTORI et al, 2012).

O principal efeito do tratamento térmico da madeira é uma diminuição da higroscopicidade, se exposta por longos períodos, tem demonstrado uma redução irreversível de sua capacidade de absorção de água, sendo a temperatura do processo, o parâmetro mais influente para esta mudança. (TJEERDSMA et al, 1998; GONZALEZ-PEÑA et al, 2009).

Com o aumento da temperatura a madeira torna-se cada vez mais hidrofóbica, concomitantemente a rugosidade da superfície diminui (ZHANG et al, 2017; KORKUT e BUDACKI, 2010) e há um escurecimento da superfície, produzindo mais tons vermelhos e amarelos (JIN et al, 2011). Salca e Hiziroglu (2014) indicam como vantagem dessas alterações na cor a possibilidade de utilizar esse material como substituto a espécies tropicais.

Ao abordar os efeitos de tratamentos térmicos na cor da madeira, ZANUNCIO et al (2014¹) descreve a degradação das hemiceluloses como fator de escurecimento da superfície e cita reações químicas dos extrativos com efeitos sobre as matrizes vermelho e amarelo.

Um método eficiente para quantificação da cor da madeira é o sistema CIE-L*a*b* que utiliza espectrofotômetros ou colorímetros para quantificação de L*, a* e b* (CADEMARTORI et al, 2013).

De maneira geral, a cor, como característica instável, sofre alterações devido a diferentes fatores, dentre eles a exposição da peça ao calor (CAMARGOS e GONÇALEZ, 2001; AMORIM et al, 2013). Essa alteração na cor do material é causada por fenômenos complexos que envolvem todos os seus componentes, incluindo os componentes acidentais da madeira (KACIKOVÁ et al, 2013).

A molhabilidade pode ser utilizada para análise da interação do líquido com a superfície de um material. Esta propriedade é definida pela relação entre as forças coesivas, que impedem a deformação da gota, e adesivas, que promovem o espalhamento da mesma (BICA, 2011). Para Tjeerdsma e Militz (2005) a higroscopicidade do lenho está diretamente relacionada com a quantidade de grupos hidroxilas disponíveis.

O molhamento físico, de sólidos por líquidos, é possível por meio da dissociação das ligações interatômicas dos sólidos. Este molhamento é definido pelo ângulo de contato entre a gota depositada e a superfície (LUZ et al, 2008).

A classificação da superfície como hidrofóbica ou hidrofílica é determinada através do valor do ângulo de contato medido. Superfícies hidrofílicas produzem ângulos de contato menor do que 90° . Estas superfícies apresentam locais de ligação de hidrogênio com grande força de ligação. Dessa maneira a força adesiva é maior do que a força coesiva (OBERLI et al, 2014; MUSTER et al, 2001).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Quatro diferentes espécies foram utilizadas para a execução dos ensaios, são elas: *Pinus* sp., *Eucalytus grandis* W. Mill ex Maiden, *Eucalyptus saligna* Sm. e *Eucalyptus dunni* Maiden.

As amostras do gênero *Eucalyptus* foram obtidas de árvores com 18 anos de idade, de um plantio homogêneo localizado na região Centro-norte de estado do Paraná.

As amostras de *Pinus* sp. são oriundas de plantios homogêneos da região sudoeste do estado do Paraná, as árvores apresentavam idades entre 13 e 18 anos.

Para exposição da madeira ao calor, foram confeccionados corpos de prova orientados com dimensões de 10cm x 2,5cm x 2,5cm (comprimento, largura e espessura).

Com os corpos de prova secos a 0%, os tratamentos foram realizados em quatro temperaturas diferentes, a constar, 140°C, 180°C, 220°C e 260°C. Os períodos estabelecidos dos tratamentos foram de uma hora e quatro horas a pressão atmosférica. Os corpos de prova foram embalados em papel alumínio para diminuição da influência do ar e redução da exposição ao oxigênio.

Para 140°C e 180°C foi utilizada estufa de secagem, sem circulação de ar, com controle de temperatura e para as temperaturas de 220°C e 260°C, forno mufla com controlador microprocessado de temperatura, ambos com precisão de 0,1°C.

Os valores obtidos nos testes de caracterização foram tratados estatisticamente através de análise de variância (ANOVA) e posterior teste de Tukey para comparação de médias, ambos realizados em software estatístico Statistica 7.

3.2 MICROTÉCNICA E ANÁLISE ANATÔMICA

Técnicas usuais para confecção de lâminas histológicas foram utilizadas para montagem do material. Após períodos variados de cozimento em água para amolecimento, o material foi seccionado em micrótomo de deslize, equipado com navalha descartável, com espessuras aproximadas de 30µm.

Para coloração das lâminas histológicas foram utilizados azul de Astra 1% e Safranina 1%, ambos diluídos em água, posteriormente os cortes foram desidratados em série alcoólica e como meio de montagem foi utilizado Entelan.

Imagens foram obtidas em microscópio óptico e medições realizadas com auxílio do software AxionVision. Parte do material não seccionado foi separado para análise das três faces em microscópio eletrônico de varredura, modelo de bancada, Hitachi, R12.

3.3 COLORIMETRIA

A coleta de dados colorimétricos ocorreu em espectrofotômetro Konica Minolta, modelo CM-5. As amostras permaneceram por 24h em sala climatizada, com umidade de equilíbrio de 12%, para posterior obtenção dos espectros. Para cada amostra, aleatoriamente, foram realizadas três leituras por face longitudinal, radial e tangencial do material.

As leituras foram realizadas em abertura com 3mm de diâmetro, ângulo de observação de 10° e em temperatura ambiente de 22°C. Foram computados valores de acordo com o sistema CIELab (1976): L*, claridade; a* matizes do eixo azul verde; b* matizes do eixo amarelo azul.

Outros parâmetros calculados foram:

$$C = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad \text{Equação 01}$$

Onde:

C: Saturação;

a*: coordenada cromática sobre o eixo vermelho verde;

b* coordenada cromática sobre o eixo amarelo azul.

$$h^* = \arctang \frac{b^*}{a^*} \quad \text{Equação 02}$$

Onde:

h*: ângulo de tinta.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})} \quad \text{Equação 03}$$

Onde:

ΔE^* : variação total da coloração;

ΔL^* : variação da luminosidade;

Δa^* e Δb^* : variação das coordenadas cromáticas.

3.4 MOLHABILIDADE

Após tratamento térmico as amostras permaneceram em sala climatizada, umidade de equilíbrio de 12%, por aproximadamente 48h. A determinação do ângulo de contato foi realizada em goniômetro Krüss, modelo DSA25, utilizando o método de gota sêssil. Para cada amostra, três gotículas de água destilada, com um volume determinado de 5µL, foram depositadas em cada face longitudinal, radial e tangencial. O ângulo de contato foi mensurado após 5s, 10s e 15s.

3.5 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

As amostras, sem sofrer qualquer intervenção em suas superfícies (lixamento ou polimento), foram mantidas em ambiente climatizado até o momento do ensaio.

Para avaliação da rugosidade da superfície da madeira foi utilizado o Perfilômetro óptico 3D, Bruker ContourGT-K1, em modo não-contato com lente objetiva de 5x de aumento e laser verde. O comprimento de amostragem foi definido em 0,8mm, foram utilizados dois corpos de prova por tratamento e obtidos três pontos de medição para cada face longitudinal da amostra, resultando em doze repetições por tratamento.

Foram relatados os parâmetros Sq (raiz quadrada média do valor de rugosidade), Sz (altura máxima), Sa (altura média), Sk (profundidade da rugosidade), Spk (altura de pico reduzida) e Svk (profundidade do vale reduzida).

3.6 NANOINDENTAÇÃO DA PAREDE CELULAR

O ensaio de nanoidentação foi realizado utilizando nanoidentador XP-MPT. Para as propriedades de nanodureza e o módulo de elasticidade foram utilizadas seis repetições por tratamento, com penetrações realizadas na face longitudinal da amostra. A profundidade máxima de penetração foi de 2000 nm com aplicação de cargas crescente entre 0,08 e 20 mN.

Para evitar a influência de outros componentes de incorporação na madeira, foram obtidos corpos de prova do material *in natura* com dimensões aproximadas de 14 x 10 x 4mm (comprimento, largura e espessura) para o ensaio. Para obtenção de superfície suficientemente adequada para a realização do ensaio, as amostras foram submetidas a polimentos sucessivos em micrótomo de deslize com espessura de corte de aproximadamente 15µm.

Os corpos de prova foram previamente fixados em *stubs* (porta amostras), de diâmetro de 24mm, com aplicação de cera de abelha, esta em contato somente com a superfície inferior da amostra, não causando interferências na aquisição dos dados.

3.7 TERMOGRAVIMETRIA: TG/DTG

A obtenção dos dados para construção das curvas foi realizada em TGA-DTA/DSC Setaram Setsys Evolution utilizando cadinho de Alumina aberto. A análise partiu da temperatura ambiente, com temperatura final máxima de 650°C, com aquecimento de 10°C.min⁻¹ em fluxo de argônio de 20 ml.min⁻¹.

Foram obtidas as curvas TG da testemunha e do material tratado a 260°C, avaliando a perda de massa em função da temperatura e, curvas dTG, calculando a derivada primeira da curva termogravimétrica.

3.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Os espectros foram obtidos em ambas as faces longitudinais das amostras sólidas, diretamente da superfície, num total de 2 espectros por face, resultando em um total de aproximadamente 40 espectros por espécie/tratamento.

O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro Tensor 37, marca Bruker, dotado de esfera de integração e operando em modo de absorbância na faixa do infravermelho próximo, 4.000 e 10.000 cm⁻¹.

A análise de componentes principais (PCA) foi realizada em software Unscrambler X, CAMO Software AS, versão 10.1. Através da PCA foram gerados gráficos de *scores*.

3.9 TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS

A análise de extrativos totais foi realizada a partir da superfície das amostras submetidas ao tratamento térmico. Foram retiradas peças superficiais com espessura de aproximadamente 2mm.

As amostras foram moídas em moinho de facas tipo Willey e peneiradas para classificação granulométrica. Para análise do teor de extrativos totais foram seguidas prescrições da norma T 204 cm-97 (TAPPI, 1997).

3.10 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FTIR

As amostras secas foram previamente classificadas quanto a granulometria, entre 40 e 60mesh, e realizadas leituras em duplicatas por tratamento.

Os espectros foram obtidos em equipamento Bruker Vertex 70, operando em modo de reflectância DRIFT na faixa espectral de 400 a 4.000cm⁻¹, resolução de 4cm⁻¹ e 264 scans.

Os espectros, obtidos em modo de reflectância, foram transformados em porcentagem de absorbância pela equação:

$$Absorbância = \log_{10} \left(\frac{1}{R} \right) \quad \text{Equação 04}$$

Onde;

R: Valor de Reflectância;

3.11 PERDA DE MASSA

Quanto a perda de massa das amostras, foram obtidas medidas pré e pós exposição ao calor e calculadas com a seguinte equação:

$$\text{Perda de Massa (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad \text{Equação 05}$$

Onde, M1: Massa da amostra seca antes do tratamento; M2: Massa da amostra seca após o tratamento.

3.12 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Cálculos estatísticos foram realizados em Software Statistica 7, avaliando a análise de variância (ANOVA) e posteriormente, quando necessário, as médias foram comparadas por teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DA ALTERAÇÃO DE MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA SUPERFÍCIE

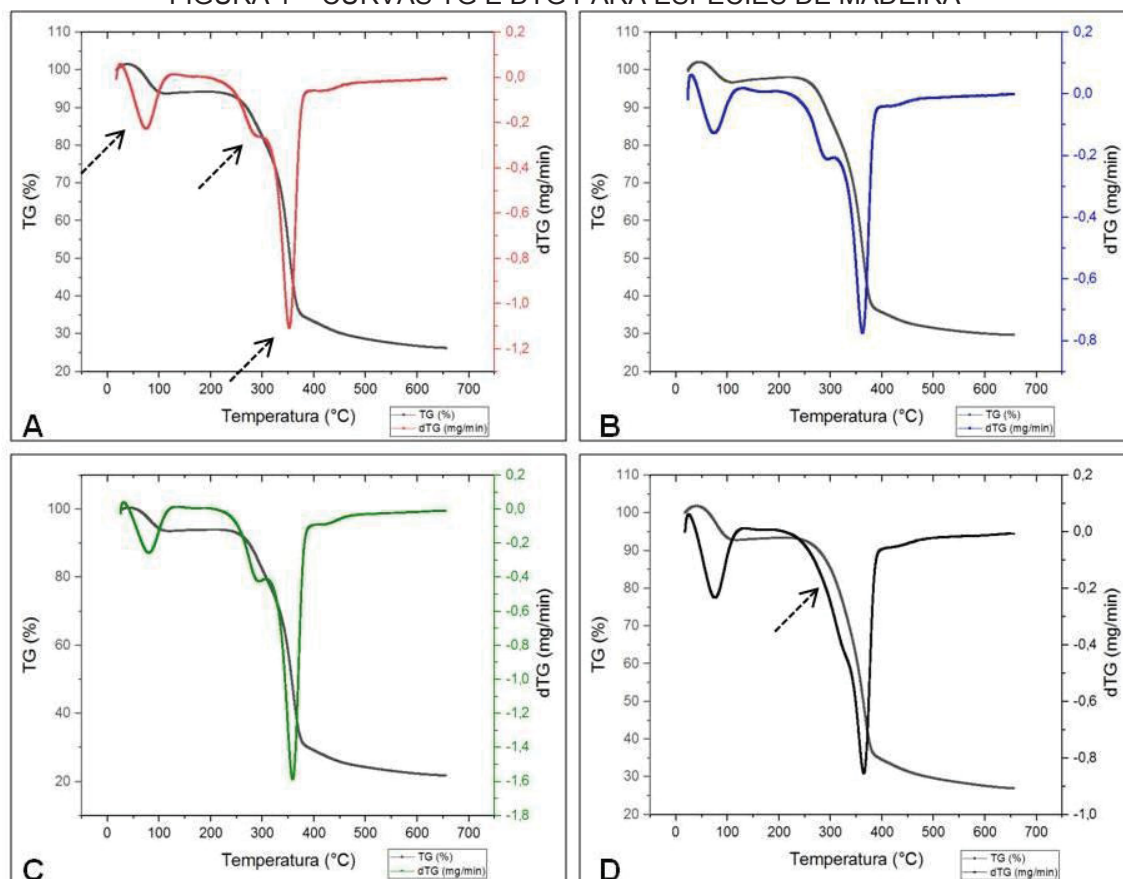
4.1.1 Termogravimetria

Os componentes fundamentais da madeira, celulose, hemicelulose e lignina estão presentes na parede celular em diferentes proporções. É importante salientar a variação da temperatura de degradação de cada um destes componentes, avaliando especificamente as respectivas curvas gravimétricas.

Tratamentos térmicos têm, geralmente, como temperatura limite, 260°C, valor inferior a degradação térmica da celulose, esta próxima de 270°C. As análises de termogravimetria corroboraram com esta afirmação.

As curvas obtidas para *Eucalyptus* spp. (FIGURAS 1A, 1B e 1C) apresentaram de maneira mais visível, três faixas de degradação térmica, entre as espécies do gênero a variação foi pouco evidente. Pereira et al (2013) destacam as faixas de degradação, ao avaliar clones de *Eucalyptus*, demonstradas por setas na FIGURA 1A: secagem do material, degradação térmica das hemiceluloses e degradação térmica da celulose.

FIGURA 1 – CURVAS TG E DTG PARA ESPÉCIES DE MADEIRA



FONTE: O autor (2019).

A curva termogravimétrica obtidas para madeira de *Pinus* sp. apresenta a curva dTG com uma queda mais suave e contínua no intervalo entre 250°C e 350°C (FIGURA 1D), uma redução bem visível no pico da decomposição das hemiceluloses, este, mais evidente nas folhosas, próximo a 270°C, como visto na FIGURA 1A.

Os valores de perda de massa, em atmosfera inerte, calculados através da curva TG, a partir da temperatura de 100°C até a temperatura máxima de tratamento térmico utilizada, 260°C, foram de 1,56% para *Pinus* sp. e 1,78% para *Eucalyptus* spp.

No tempo de exposição de 4h, os valores obtidos para perda de massa são demonstrados na TABELA 1.

TABELA 1 – VALORES DE PERDA DE MASSA PARA TRATAMENTOS COM 4h DE EXPOSIÇÃO

Tratamentos	Perda de Massa (%)			
	<i>Pinus sp.</i>	<i>E. dunni</i>	<i>E. grandis</i>	<i>E. saligna</i>
140°C	0,14Bc	0,45Ba	0,27Cbc	0,35Cab
	(47,5)	(20,0)	(19,8)	(27,3)
180°C	1,16Bab	1,47Ba	0,87Cb	1,10Cab
	(10,9)	(28,3)	(12,7)	(4,9)
220°C	4,50Bab	6,46Ba	4,27Bab	2,65Bb
	(27,4)	(41,5)	(34,0)	(37,3)
260°C	15,19Aa	20,59Aa	19,32Aa	19,42Aa
	(40,3)	(33,2)	(9,6)	(2,1)

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Entre parênteses, valores de desvio padrão (%). Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Avaliando o efeito temperatura, comportamentos da variação da perda de massa para tratamentos com 4h de exposição demonstraram padrões entre diferentes espécies. Para *Pinus sp.* e *E. dunni* o único valor a se distinguir dos demais foi o calculado para temperatura de 260°C, 15% e 21%, respectivamente.

Enquanto que para *E. grandis* e *E. saligna*, foram divididos estatisticamente valores para 260°C, 220°C e 140 e 180°C. Ao avaliar o comportamento entre estas espécies, as médias não apresentaram diferença estatística dentro do mesmo tratamento.

Ao determinar valores de massa específica aparente, a 0% de umidade, da madeira não tratada das espécies, dois grupos foram diferenciados, da mesma forma como acima constatado: *Pinus sp.* e *E. dunni* não apresentaram diferença entre si, 0,63 e 0,72g/cm³, respectivamente, assim como *E. grandis* e *E. saligna*, 0,48 e 0,47g/cm³, respectivamente.

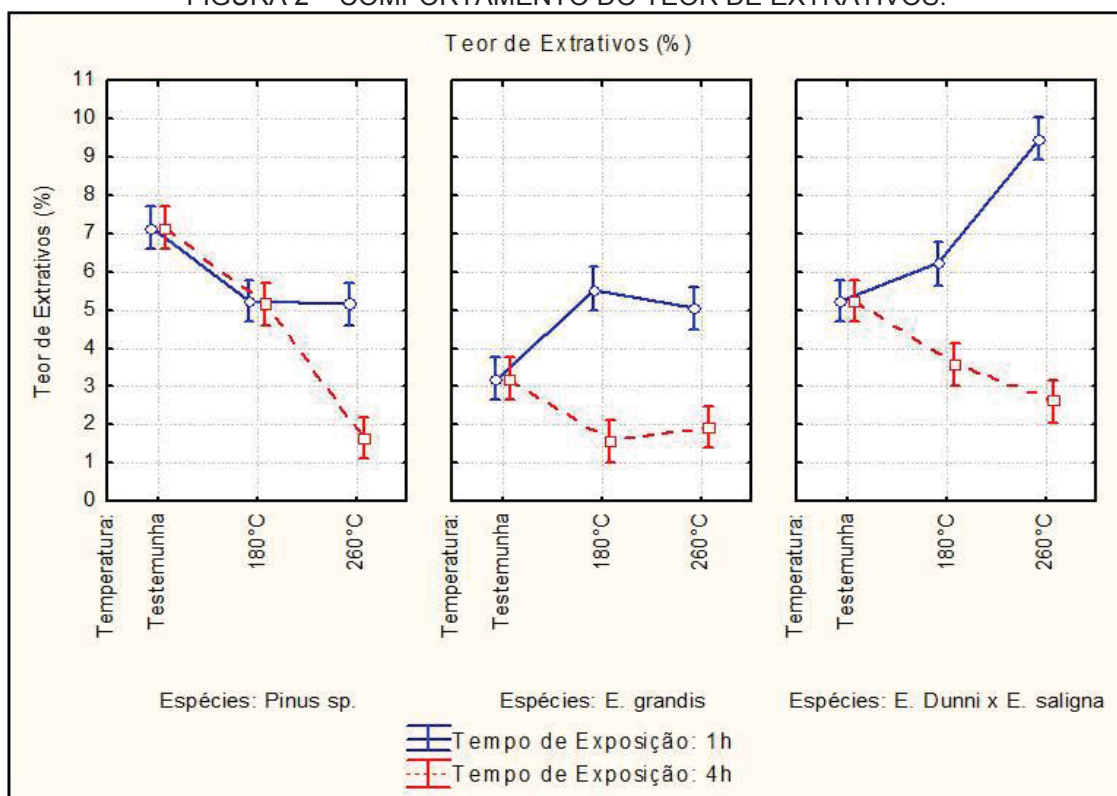
Valores de perda de massa para o tratamento a 260°C não apresentaram diferença significativa entre as espécies. González-pena et al (2009) também descreveram valores próximos para *Pinus sylvestris* e *Picea abies*, 16,1 e 18,1%, respectivamente, em temperatura máxima de 245°C e 4h de exposição.

As amostras de maior massa específica *Pinus* sp. e *Eucalyptus dunni* apresentaram maior dispersão dos dados, com elevados valores de coeficiente de variação.

4.1.2 Teor de extrativos totais na superfície da madeira

A variação de extrativos totais na superfície da madeira apresentou diferentes comportamentos quando avaliados os grupos de coníferas e folhosas separadamente para o tempo de exposição de 1h, como visto na FIGURA 2.

FIGURA 2 – COMPORTAMENTO DO TEOR DE EXTRATIVOS.



FONTE: O autor (2019).

A madeira de *Pinus* sp. apresentou, para o tempo de exposição de 1h, diminuição no valor de extrativos totais até a temperatura de 180°C, acima deste valor o resultado permaneceu constante, sem diferença estatística para a amostra obtida a 260°C.

Para o tempo de exposição de 4h, os três valores apresentaram diferenças significativas, com o valor para temperatura de 260°C aproximadamente três vezes menor.

Kaciková et al (2013) apresenta uma relação diretamente proporcional entre o teor de extrativos e o aumento da temperatura do tratamento até 270°C para *Picea abies* L.

Poletto et al (2012) descrevem para *E. grandis* e *Pinus elliottii* valores de extrativos totais de 4,1 e 4,5%, respectivamente. Os autores ainda consideram que quanto menor a quantidade de extrativos, menor a degradação térmica da espécie em temperaturas próximas a 180°C. As espécies aqui analisadas apresentaram valores diferentes, inferiores e superiores para *E. grandis* e *Pinus* sp, respectivamente, no entanto a grande variação de teor de extrativos é comum, sendo um fator altamente dependente do sítio dos indivíduos.

Com relação à associação entre degradação térmica da madeira e o teor de extrativos, ao observar a variação de perda de massa entre as espécies, o menor valor a 180°C foi atribuído a *E. grandis*, que apresentou também menor teor de extrativos.

Amostras de *Eucalyptus* spp., expostas a alta temperatura pelo período de 1h, apresentaram maiores valores de extrativos totais na superfície, porém sem diferença significativa entre as temperatura de 180 e 260°C. Ao aumentar o tempo de exposição para 4h, o teor de extrativos apresentou comportamento inverso, decrescente na medida em que houve aumento de temperatura, no entanto repetindo a manutenção dos valores entre 180 e 260°C.

O comportamento do teor de extrativos totais de *E. grandis* aqui relatado para 4h de exposição é apresentado também por Zanuncio et al (2014²), destacando a diminuição de extrativos na mesma espécie tratada a 170°C e citando a volatilização de extrativos polares como causa para esta variação, posteriormente os autores evidenciaram aumento no teor de extrativos para temperaturas de 200 e 230°C para 5h de exposição.

Em outra folhosa, *Robinia pseudoacacia*, Mészáros et al (2007) citam a degradação térmica dos seus extrativos a partir de 130°C. No entanto, ainda se tratando de *E. grandis*, Batista et al (2018) relatam aumento no teor de extrativos em temperaturas superiores a 160°C.

Após a extração de água, o principal composto polar remanescente na madeira é o ácido acético, gorduras e ceras evaporam entre 120 e 180°C e ácidos resinosos a 200°C, restando produtos de degradação dos componentes fundamentais. Esta condensação de compostos derivados de lignina e hemicelulose leva a um aumento do teor de extrativos (GONZÁLEZ-PENA et al, 2009; MISSIO et al, 2015).

Como visto, resultados de outros trabalhos são divergentes no que tange o comportamento dos componentes acidentais durante a realização de tratamentos térmicos. A migração de extrativos para a superfície ocorre de maneira contínua para a superfície do material, porém, dependendo de sua natureza o composto pode ser mais ou menos resistente a degradação térmica.

É possível considerar que é mais rápida a velocidade de migração dos extrativos para a superfície da madeira do que a sua degradação térmica, de modo que o material, através de seu baixo valor de condutividade térmica atua como protetor aos componentes acidentais em períodos curtos de exposição a elevadas temperaturas, criando um gradiente de temperatura entre a superfície e o interior da peça. O mesmo não ocorre com a madeira de *Pinus* sp. devido a sua menor massa específica, o que favorece a difusividade térmica nas amostras.

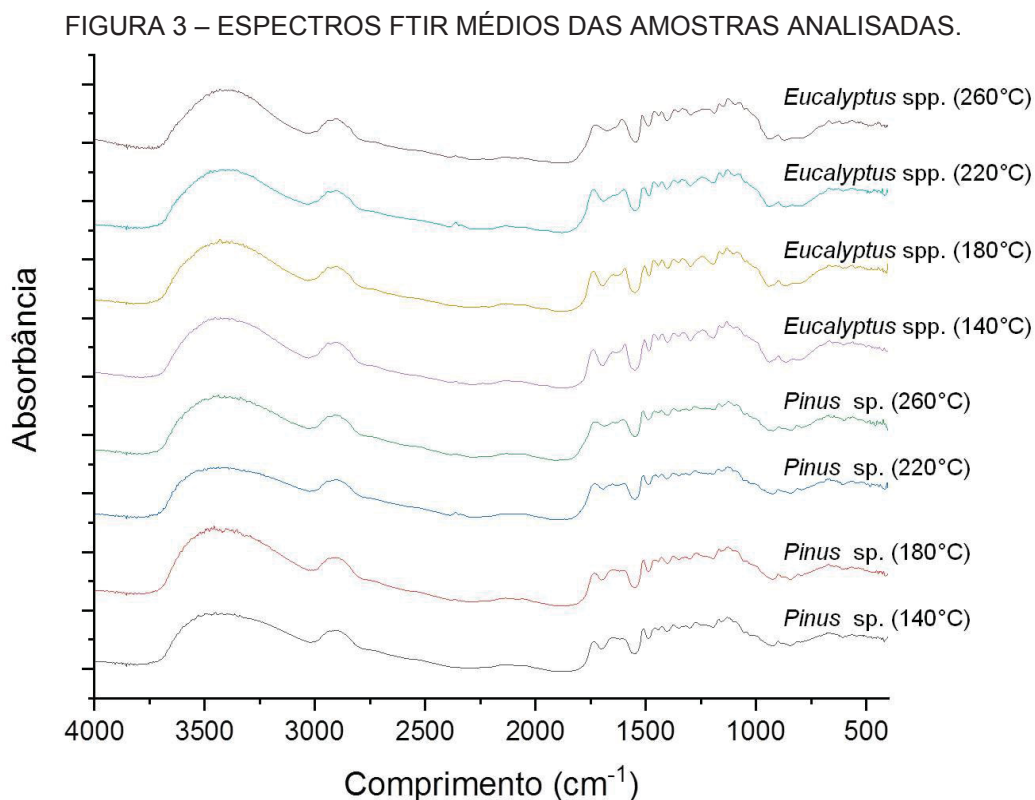
Zanuncio et al (2014) ressaltam a maior influência do efeito temperatura na alteração da composição química do material do que do efeito tempo de exposição, porém no caso do teor de extrativos totais o tempo de exposição da madeira é fundamental para alteração do comportamento destes componentes.

4.1.3 Espectroscopia FTIR DRIFT

Análises através de métodos espectroscópicos apresentam a grande vantagem de baixa exigência na preparação das amostras e rapidez na obtenção dos resultados, frente aos métodos usuais de determinação de composição química de materiais.

Assim como descrito por Gonzales-Pena (2009), o aspecto geral dos espectros de FTIR sofreram poucas alterações, como visto na FIGURA 3, porém, pontualmente, em determinados comprimentos de onda é possível observar mudanças ocorridas após o aquecimento do material, especialmente no intervalo entre 1800cm^{-1} e 800cm^{-1} .

Como resultado da análise em FTIR para madeiras tratadas termicamente, Tjeerdsma e Militz (2005) citam que em temperaturas maiores que 185°C , todos os grupos acetila acessíveis são clivados, ao contrário do que ocorre em tratamentos com temperaturas moderadas, próximas a 160°C , onde somente uma fração dos grupos é clivada.



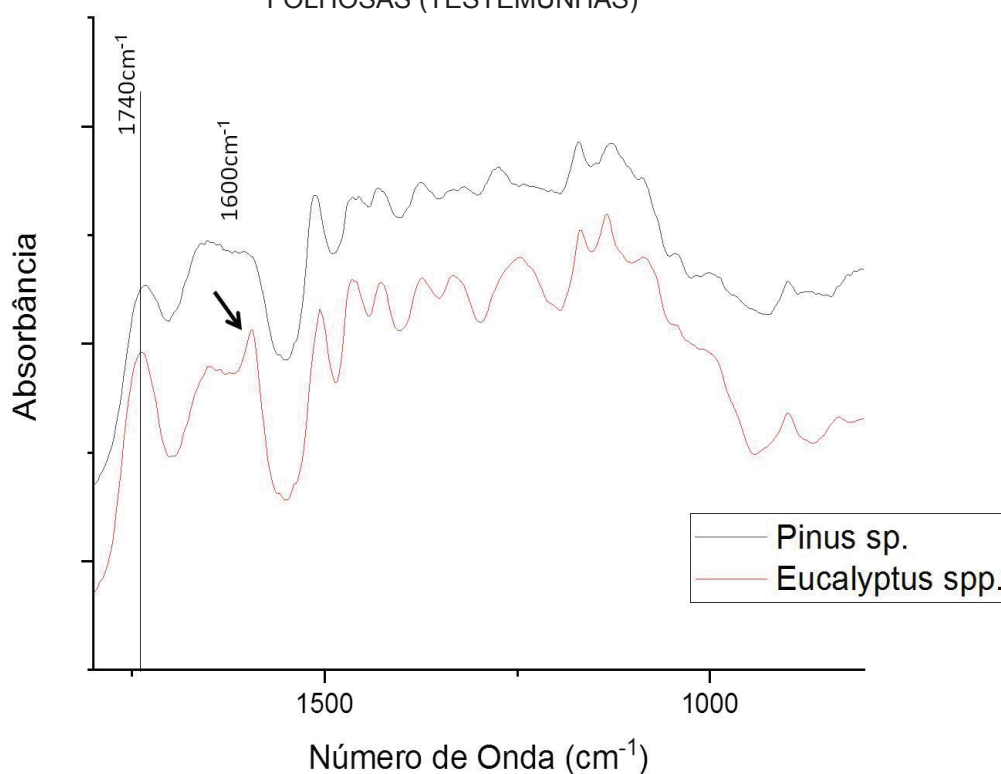
FONTE: O autor (2019).

A alta absorção aqui verificada no comprimento próximo a 3500cm^{-1} e próximo a 2900cm^{-1} é bastante comum em espectros de madeira, estas regiões referem-se ao modo de vibração C-H (PASTORE et al, 2008).

Próximo a 3340cm^{-1} há o pico relacionado aos grupos hidroxila, presente na água e nos componentes fundamentais da madeira. Esteves et al (2013) relatam a redução deste pico em madeiras tratadas termicamente, devido a substituição dos grupos OH, conferindo ao material a redução das estruturas hidrofílicas (MISSIO et al, 2015).

O intervalo entre o comprimento de onda entre 1800 e 800cm^{-1} , refere-se a região de identidade da madeira na qual ocorrem as principais alterações nos compostos presentes no material (BODÎRLĂU et al, 2009; CADERMATORI et al, 2012). Na FIGURA 4 é possível visualizar os espectros médios obtidos para madeiras de coníferas e folhosas utilizadas no presente estudo.

FIGURA 4 – REGIÃO ESPECTRAL DE *FINGERPRINTING* DA MADEIRA DE CONÍFERAS E FOLHOSAS (TESTEMUNHAS)

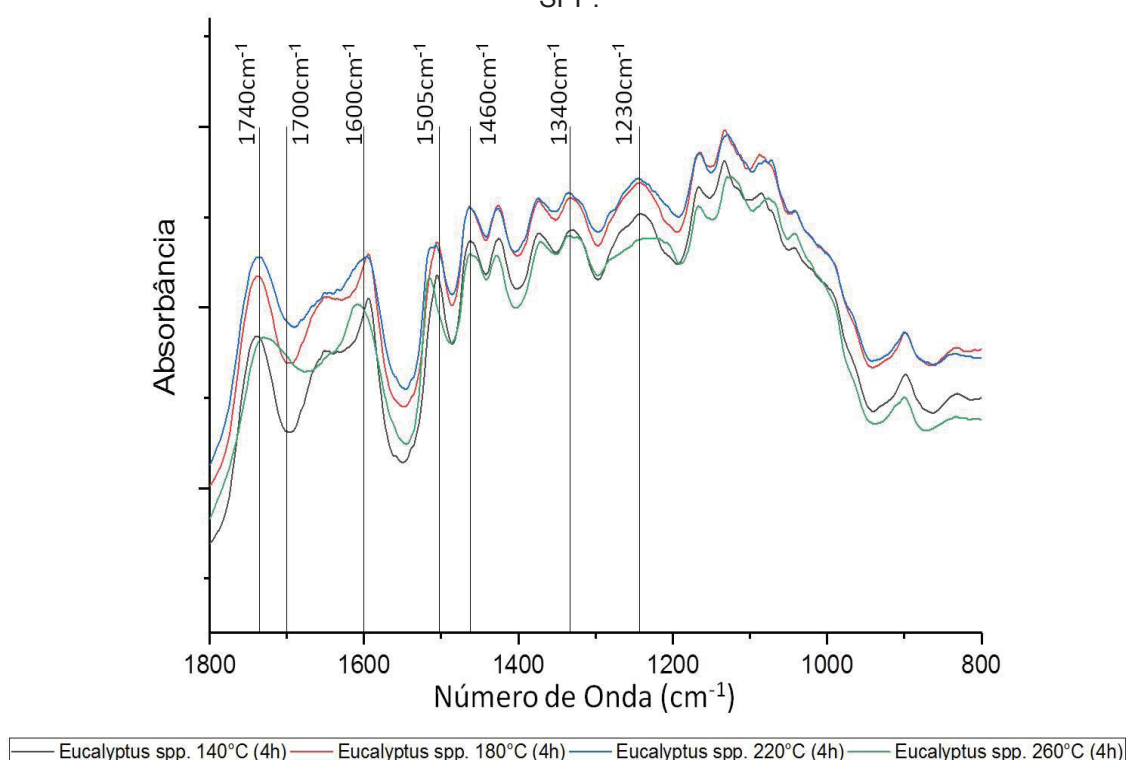


FONTE: O autor (2019).

Como descrito por Pandey (1999), para distinção de coníferas e folhosas é utilizada a posição do pico da carbonila, posicionado em um comprimento de onda mais alto para as angiospermas, em torno de 1740cm^{-1} . Outra característica de distinção é vista em 1600cm^{-1} , a intensidade de absorção da carbonila é maior para as angiospermas, no detalhe da FIGURA 4 (seta).

As alterações nos picos visualizados nos espectros FTIR foram mais evidentes para *Eucalyptus* spp., representados na FIGURA 5, onde foi delimitada a região de identidade da madeira (1800cm^{-1} a 800cm^{-1}).

FIGURA 5 – REGIÃO ESPECTRAL DE *FINGERPRINTING* DAS AMOSTRAS DE *Eucalyptus* SPP.



FONTE: O autor (2019).

Em 1740cm^{-1} , foi possível a observação da menor evidenciação do pico no caso de amostras tratadas a 260°C , que além de menor intensidade apresentou leve deslocamento para um número de onda menor.

Este pico de absorção do grupo carbonila também foi objeto de discussão por Tjeserma e Militz (2005) que detectaram forte redução de intensidade do pico para madeira tratada a alta temperatura e indicaram que a clivagem dos grupos acetilados ocorre em grandes proporções nesse caso, afetando a ligação C=O dos grupos acetilas das hemiceluloses (WEILAND E GUYONNET, 2003).

Próximo a 1600 cm^{-1} , banda correspondente a vibração do esqueleto aromático da lignina C=C, há menor intensidade dos picos para 220°C e 260°C , sendo que o tratamento mais agressivo também deslocou o pico para um número de onda maior.

Em resumo, os espectros médios apresentaram uma diminuição dos picos na região espectral de 1800 até 1500cm^{-1} , a medida em que a temperatura do tratamento aumentava. Esse decréscimo de picos está associada a degradação das hemiceluloses. Destaca-se a forte redução do pico em 1700cm^{-1} , corroborada por Cadermatori (2012).

Dois picos, 1595cm^{-1} e 1505cm^{-1} , relacionados a grupos funcionais presentes na lignina apresentaram alterações, ambos tiveram um alargamento no formato do pico e menor intensidade em madeiras tratadas acima de 220°C . Bandas nesta frequência estão atribuídas a vibração das estruturas aromáticas da lignina (BODÎRLĂU et al, 2009; FACKLER et al, 2010). A diminuição da intensidade no pico de 1505cm^{-1} também está relacionada com a diminuição do teor de extrativos totais (PANDEY, 2005), constatado neste trabalho pela análise de extrativos.

É importante destacar que no pico situado próximo a 1460cm^{-1} há relação com o teor de extrativos da madeira, de acordo com Awoyemi et al (2011). Porém não foi possível observar modificação nesta banda, denotando uma maior relação do pico com deformações presentes na molécula de lignina, mais resistente a termodegradação e apresentando estabilidade como observado também por Cademartori (2012).

Em 1340cm^{-1} é evidente a diminuição de intensidade do pico para madeira tratada a 260°C . Essa posição está associada a ligações CH_2 da celulose e também a hemiceluloses (BODÍRLÃO et al, 2009), porém em 1330cm^{-1} , Conte (2015) relata aumento de intensidade com a temperatura, empregando ao pico a característica de grupos fenólicos e vibrações C-O da siringila.

Em 1230cm^{-1} também para o tratamento de maior temperatura há diminuição da intensidade do pico, atribuído a ligações C-O de hemiceluloses e lignina, verificada também por Cademartori (2012) que destacou a redução progressiva deste pico com aumento da temperatura de termorretificação da madeira de *Eucalyptus* spp.

Sendo a principal alteração detectada pela espectroscopia FTIR, a degradação das hemiceluloses é a responsável por fornecer ao material características já apresentadas em outros trabalhos relacionados ao tratamento térmico de madeiras (WEILAND e GUYONNET, 2003): diminuição do teor de umidade de equilíbrio, devido a degradação térmica deste polímero hidrofílico e aumento da durabilidade natural da madeira, devido a eliminação de açúcares.

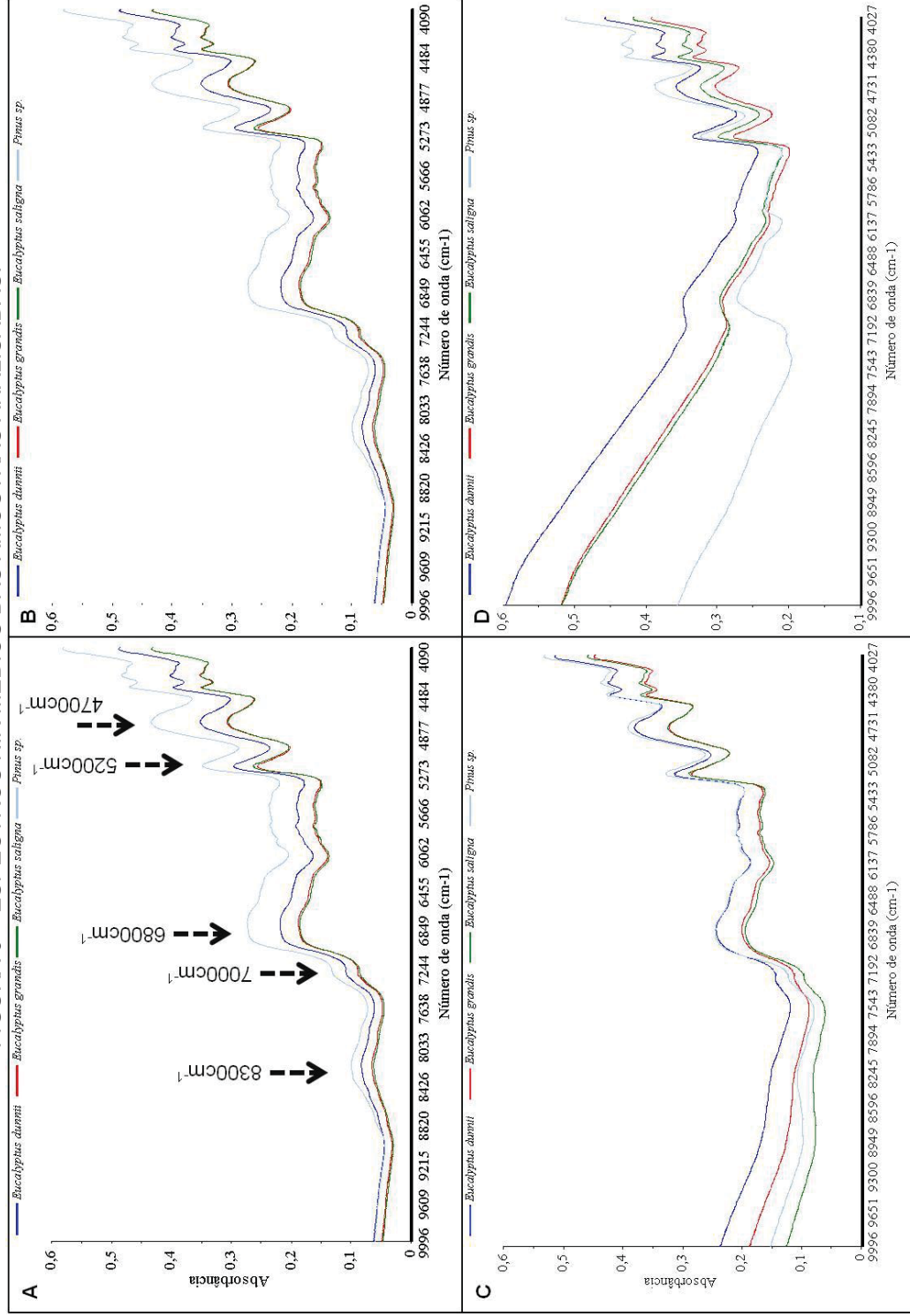
4.1.4 Espectroscopia NIR

Os espectros médios das espécies para cada temperatura utilizada, conforme FIGURA 6, demonstram poucas alterações na região entre 5000 e 4000cm^{-1} e apresentam o mesmo padrão verificado para demais madeiras (NISGOSKI et al, 2015; NISGOSKI et al, 2016; NISGOSKI et al, 2017).

Assim como espectros FTIR, os números de onda do infravermelho próximo estão relacionados com a composição química do material, da forma que os principais picos apresentados na FIGURA 5A correspondem a: grupos C-H e C-H_2 relacionados a celulose (8.300cm^{-1}); região amorfa da celulose e demais polissacarídeos amorfos da madeira (7.000cm^{-1}); grupos C-H de anéis

aromáticos e grupos O-H fenólicos relacionados a molécula de lignina e componentes acidentais da madeira (6.850cm^{-1}); relação com moléculas de água (5.200cm^{-1}); deformações dos grupos C-H relacionados com a água (4.700cm^{-1}) (SCHWANNINGER et al ,2011).

FIGURA 6 – ESPECTROS NIR MÉDIOS DAS AMOSTRAS ANALISADAS.



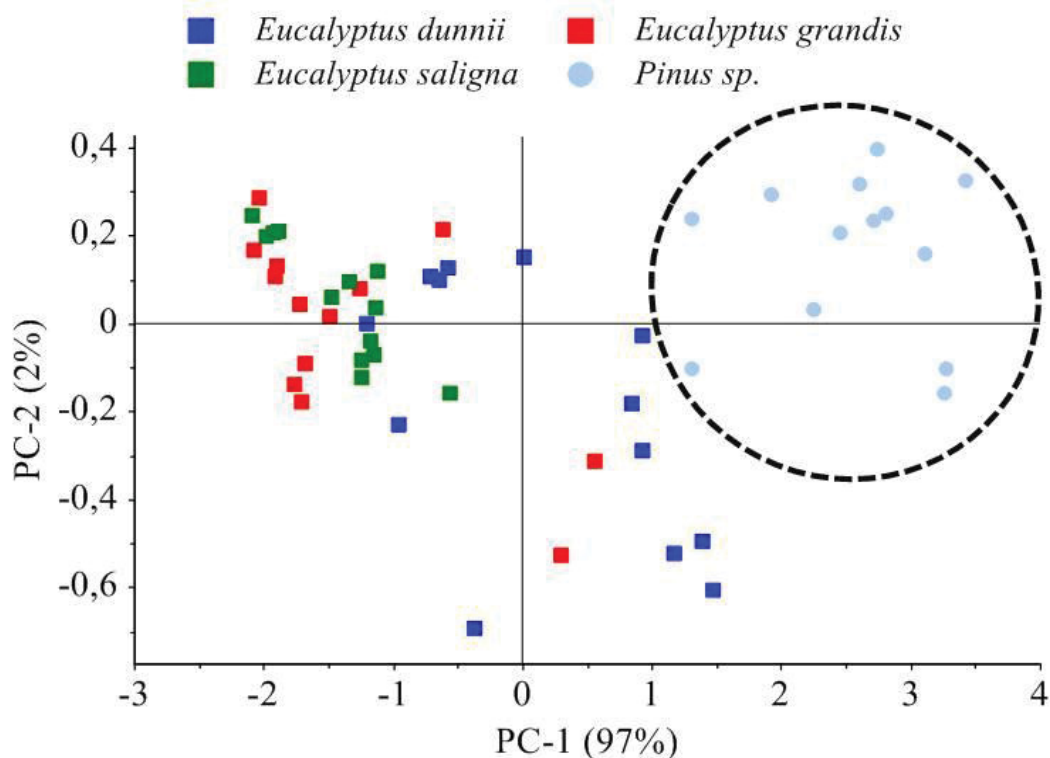
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A: 140°C/1h; B: 180°C/4h; C: 220°C/4h; 260°C/4h.

Bandas no intervalo entre 10.000 e 8.000cm^{-1} , FIGURA 6D, já demonstram certa semelhança com espectros obtidos em carvão vegetal por Nisgoski et al (2016).

Espectros obtidos do material a menor temperatura de tratamento, 140°C , revelam que foi possível a diferenciação dos grupos analisados, *Pinus* sp. e *Eucalyptus* spp., estas com uma alta dispersão, como visto na FIGURA 7.

FIGURA 7 – GRÁFICO DE SCORES PARA PCA COM ESPECTROS ORIGINAIS (140°C).

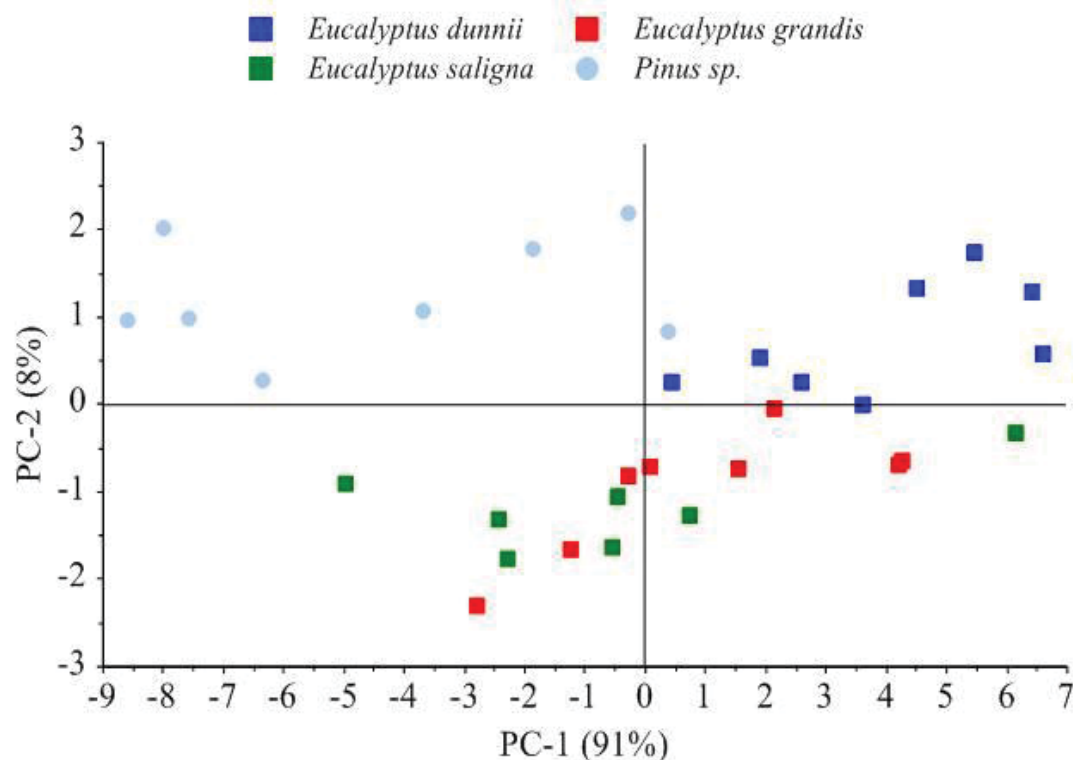


FONTE: O autor (2019).

Diferentes espécies de madeira expostas a altas temperaturas, já em processos de carbonização, apresentam a tendência de redução interespecífica, ou seja, uma homogeneização das características químicas (NOBRE et al, 2012).

A avaliação dos scores das amostras tratadas a 260°C apresentou uma aproximação das espécies, demonstrando o início desta diminuição da variabilidade química com o aumento da temperatura, porém com as amostras de *Pinus* sp. levemente afastadas, como visto na FIGURA 8.

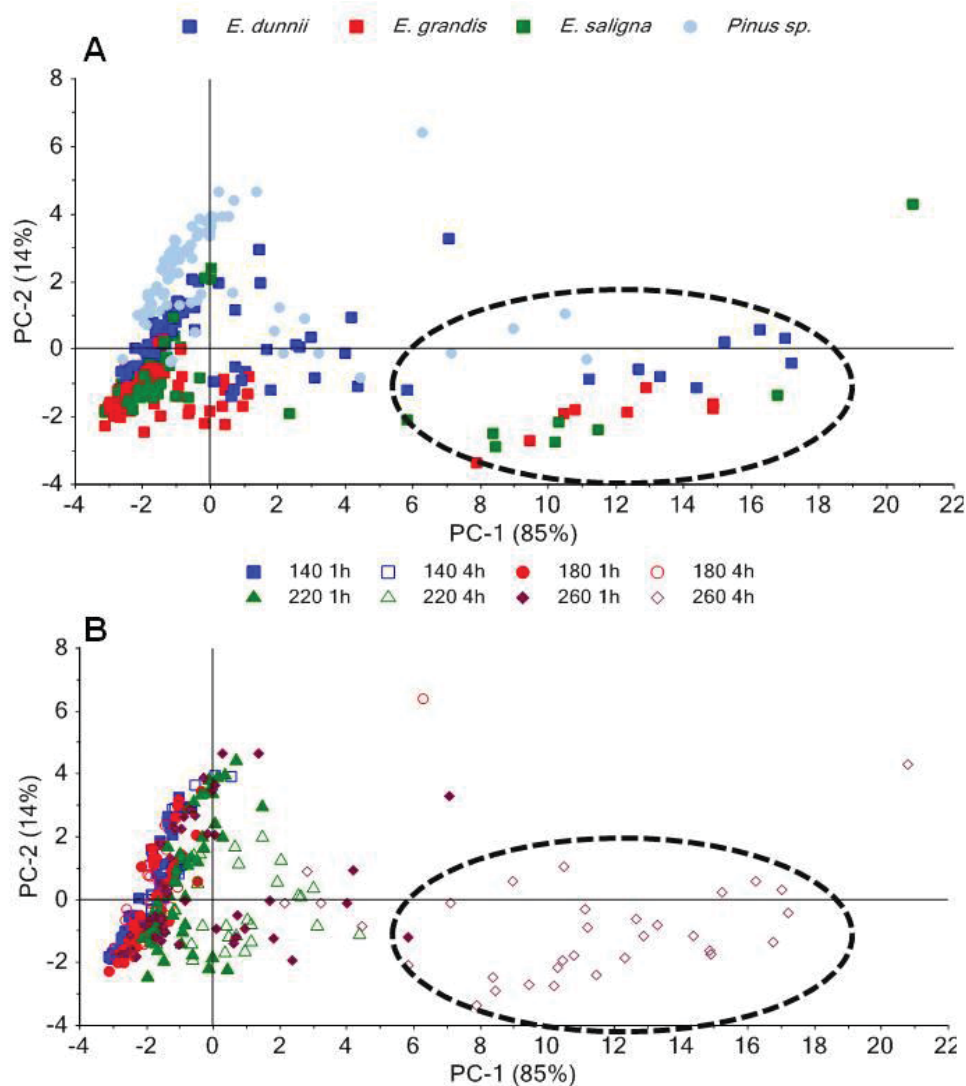
FIGURA 8 – GRÁFICO DE SCORES PARA PCA COM ESPECTROS ORIGINAIS (260°C).



FONTE: O autor (2019).

Ao observar os gráficos de *scores*, incluindo todas espécies e temperaturas avaliadas, é possível verificar maior diferenciação das madeiras expostas a temperaturas de 260°C, mais distantes do cluster com maior concentração de pontos (FIGURA 9B), destacando também a menor diferenciação de espécies após tratamento térmico mais agressivo (FIGURA 9A).

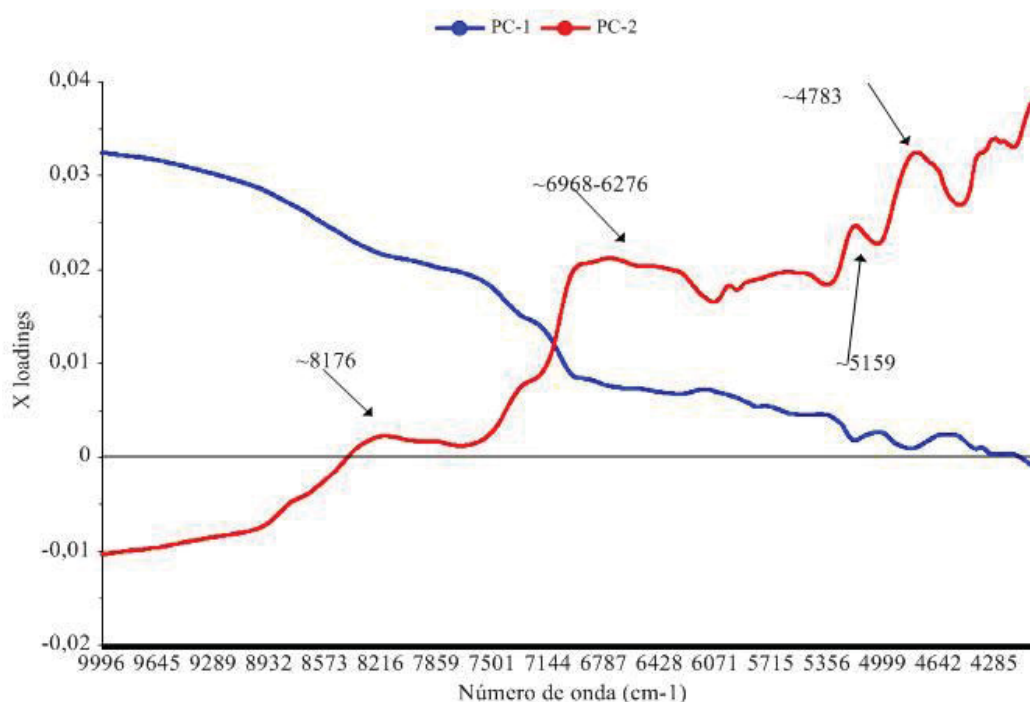
FIGURA 9 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS: ESPÉCIES E TRATAMENTOS.



FONTE: O autor (2019).

Os números de comprimento de ondas destacados no gráfico de *loadings*, de espectros originais, para análise de PCA de todas as amostras e tratamentos, são visualizados na FIGURA 10.

FIGURA 10 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS: ESPÉCIES E TRATAMENTOS.



FONTE: O autor (2019).

Os comprimentos de ondas descritos na FIGURA 10 correspondem a diferentes componentes. O intervalo de banda entre 8250 e 8160cm⁻¹ está associado a celulose, mais especificamente a grupos CH e CH₂. A banda de 6968 a 6276 cm⁻¹ abrange a celulose e demais polissacarídeos amorfos, relacionados também a água. Associa-se também a água a banda de 5220 e 5150cm⁻¹. E, finalmente, entre 4780 e 4760cm⁻¹, o componente assinalado trata-se da celulose e xilanos, principais polissacarídeos não celulósicos da parede celular (SCHWANNINGER et al ,2011; EVERT, 2013).

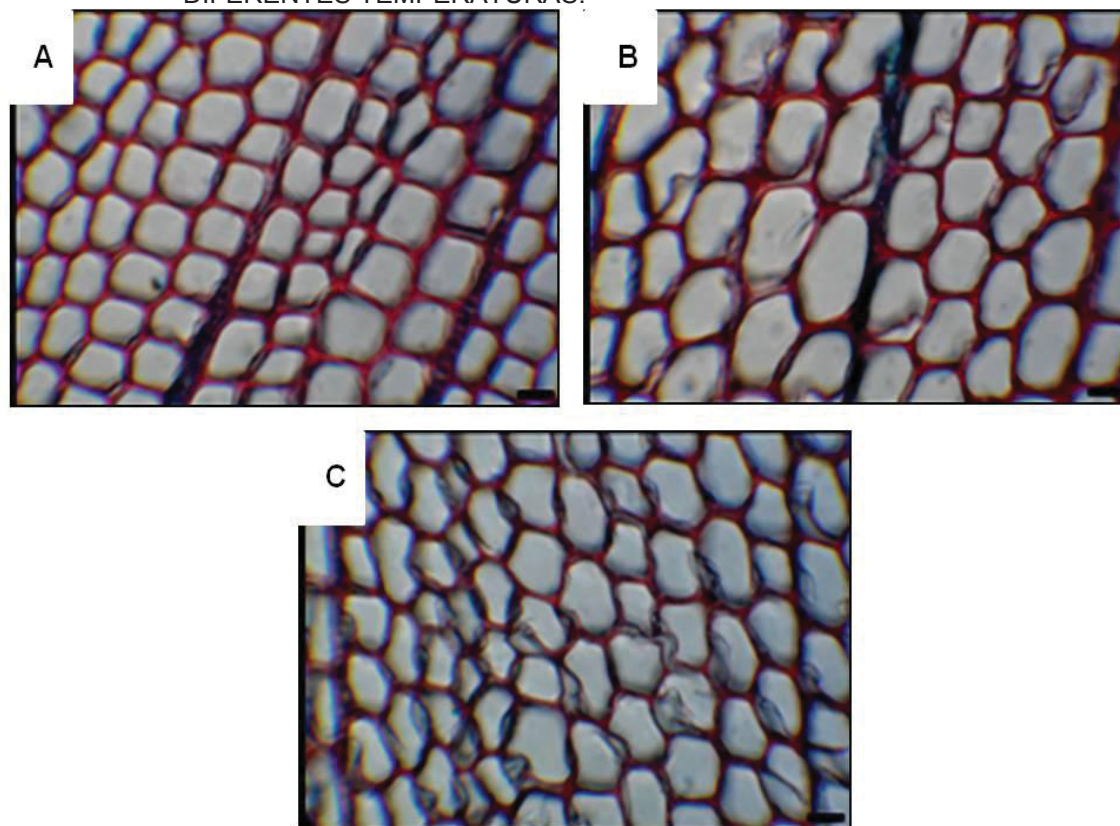
4.2 ALTERAÇÕES MORFOLÓGICAS DA MADEIRA E DA SUPERFÍCIE

4.2.1 Alterações anatômicas

A preparação de lâminas histológicas de madeira foi possível em amostras cujo tratamento térmico não superou os 220°C. Já a esta temperatura, mesmo após o período de cozimento em água, com temperatura máxima próxima de 100°C, o material apresentou elevada rigidez o que impossibilitou a confecção das lâminas pelo método usual em micrótomo de deslize.

Analizando lâminas histológicas de *Pinus* sp. modificações anatômicas são pouco perceptíveis, sendo mais facilmente identificadas a princípio no perímetro do lenho inicial, como visto na FIGURA 11.

FIGURA 11 – TRAQUEÍDES DE LENHO INICIAL DE *Pinus* sp. SUBMETIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS.



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A: 140°C/1h; B: 180°C/1h; C: 220°C/1h. Escala correspondente de 25µm.

Ao avaliar elementos celulares de coníferas, Bernabei et al (2014) cita a ocorrência de deformações em traqueídes e diminuição da área dos lumes, porém discute a tendência dos dados como contraditória e cita como causa a deformação de estruturas circundantes nas células individuais.

O tratamento a 140°C, independente do tempo de exposição, não resultou em alterações nas estruturas celulares da madeira. Em imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura, demonstradas na FIGURA 12, é possível identificar degradação da lamela média a partir de 220°C (FIGURA 12B) e deformação dos traqueídes (FIGURA 12C).

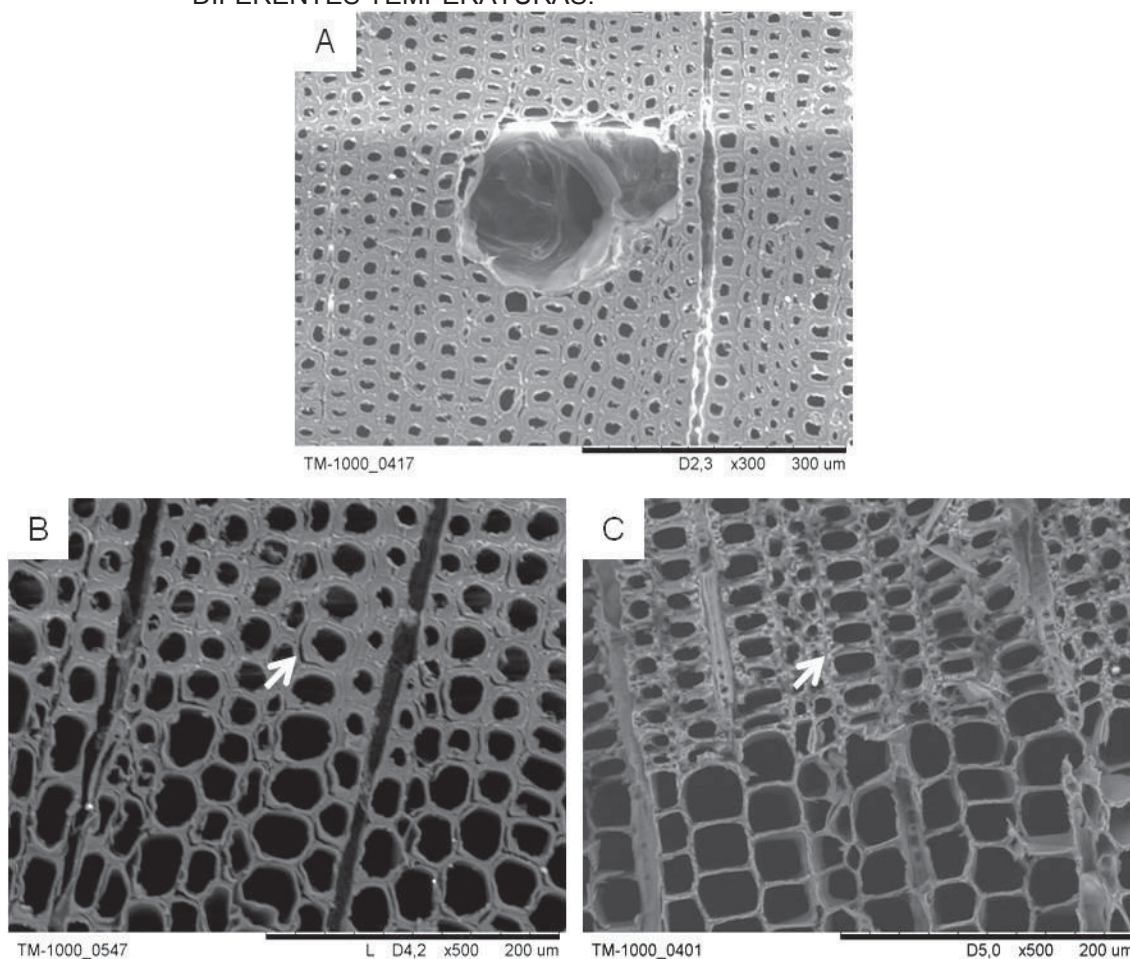
A melhor visualização da degradação da parede celular de traqueídes é realizada em células de lenho tardio, com a parede mais espessa. Traqueídes expostos a temperaturas inferiores, 140°C e 180°C, mantiveram inalterado seu formato e não apresentaram surgimento de espaços intercelulares em seu arranjo anatômico.

A deterioração da estrutura da parede celular também observada por Priadi e Hiziroglu (2013) levou a conclusão dos autores na sua relação com a diminuição da dureza Janka do material.

Boonstra et al (2006¹) destaca como consequência do tratamento térmico, em coníferas, a ocorrência de danos as células de parênquima nos raios e células epiteliais dos canais resiníferos.

Ao avaliar a consequência do tratamento térmico a 220°C em *Thuja plicata*, Awoyemi e Jones (2011) também destacam a destruição parcial, progressiva, da parede celular de traqueídes com tempos de 1h e 2h de exposição.

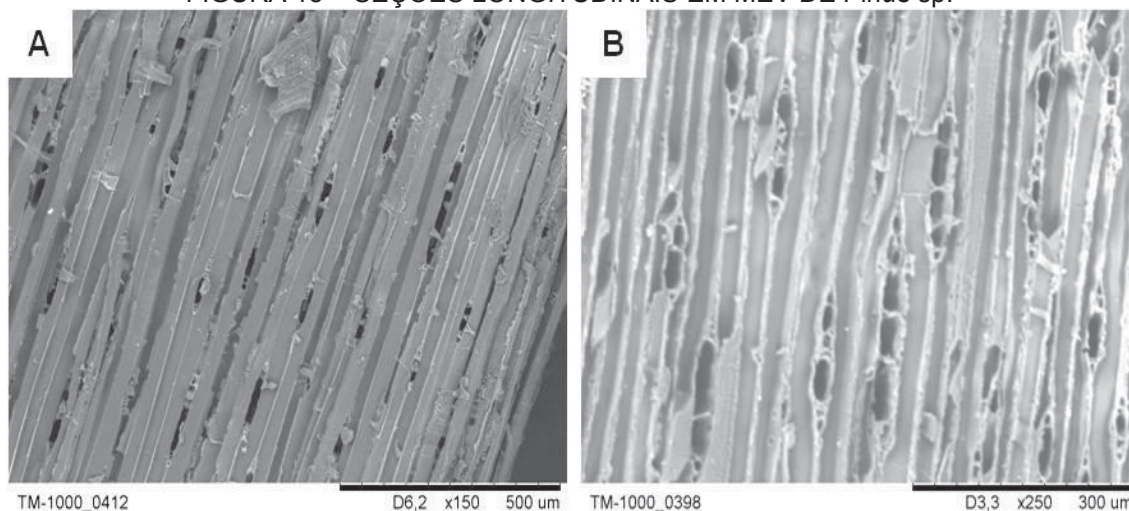
FIGURA 12 – CORTES TRANSVERSAIS EM MEV DE *Pinus* sp. SUBMETIDOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A: 140°C/1h; B: 220°C/4h. No detalhe, degradação da lamela média entre traqueídes; C: 260°C/4h. No detalhe, degradação da parede celular.

Imagens, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, das seções longitudinais de *Pinus* sp. demonstraram a degradação da parede celular, relacionada com o aumento da temperatura do tratamento, FIGURA 13. Amostras tratadas até 260°C com 4h de exposição, evidenciam a destruição da parede celular (FIGURA 13B).

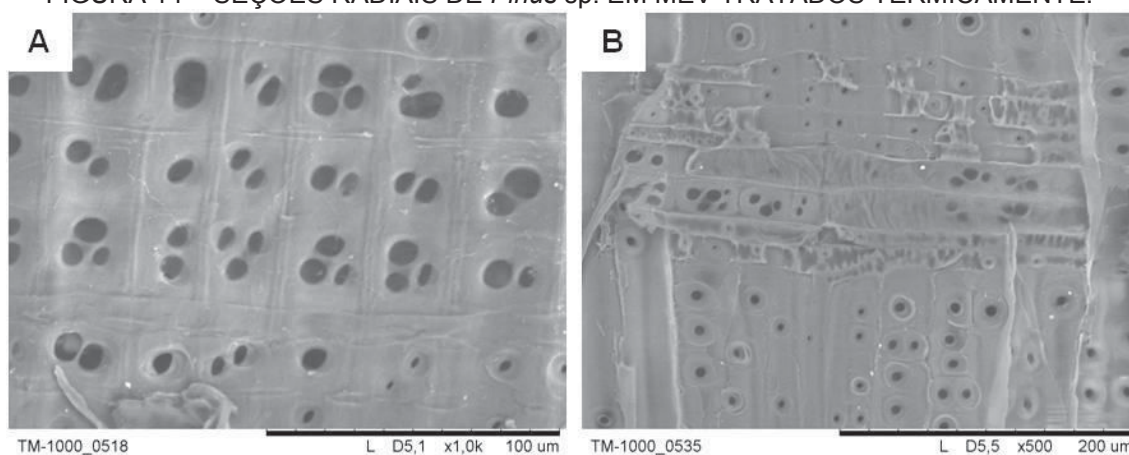
FIGURA 13 – SEÇÕES LONGITUDINAIS EM MEV DE *Pinus* sp.

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A: 140°C/1h; B: 260°C/4h.

Awoyemi e Jones (2011) descrevem que o dano causado aos elementos celulares do lenho não é consequência unicamente da degradação química dos componentes fundamentais da madeira, entretanto ressaltam que a degradação das hemiceluloses é o principal fator causador destes danos na parede celular, pelo fato também da mesma estar em maior proporção na lamela média (BOONSTRA et al, 2006¹).

A ação da temperatura não provocou danos na configuração das pontoações do campo de cruzamento, FIGURA 14, porém, é possível identificar danos nas células parenquimáticas de raio de *Pinus* sp., mais nítidos a partir de 220°C (FIGURA 14B).

FIGURA 14 – SEÇÕES RADIAIS DE *Pinus* sp. EM MEV TRATADOS TERMICAMENTE.

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A: 180°C/4h; B: 220°C/4h.

Os danos mais acentuados em células parenquimáticas estão associados ao baixo teor de lignina em sua parede celular, a ausência de parede secundária nestes elementos denota a sua morfologia a característica de parede bem fina e mais susceptível a degradação pela temperatura.

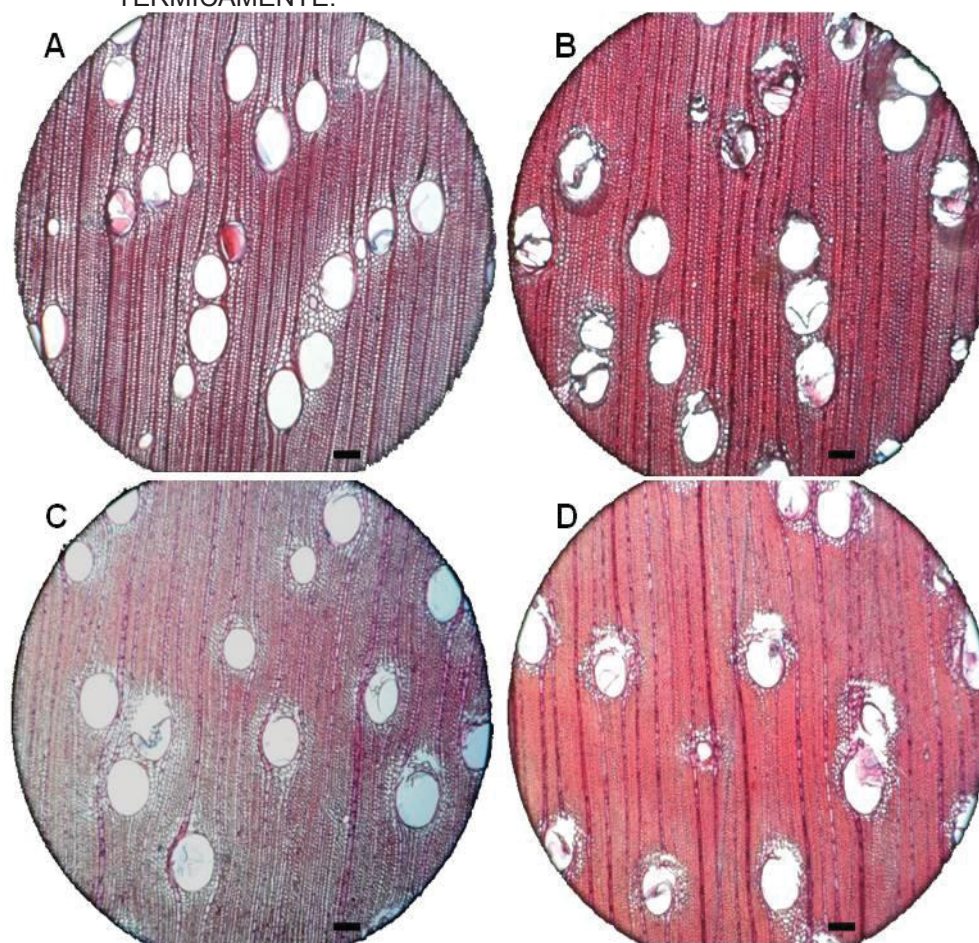
Por sua vez, traqueídes contando com a presença de parede secundária apresentam maior resistência a degradação física e mecânica, causada pela sua maior espessura de parede e maior presença de lignina.

Boonstra et al (2006¹) relata fissuras tangenciais na transição no anel de crescimento, danos nas células parenquimáticas e paredes celulares quebradas com maior intensidade. O meio de aquecimento torna-se fator preponderante nas modificações estruturais do lenho, especialmente no caso de utilização de água, associando ao fator temperatura a ocorrência de hidrólise do material.

Ao analisar madeiras de folhosas, do gênero *Eucalyptus*, somente pequenas modificações foram notadas em microscópio óptico e visualmente as amostras sofreram menor degradação, quando comparadas ao material de *Pinus* sp.

A estrutura anatômica não foi modificada, permanecendo visíveis estas características, destaque para o de arranjo dos vasos e tipo de parênquima axial, como visto na FIGURA 15. Diversos autores já indicam a manutenção do arranjo dos elementos celulares, mesmo em temperaturas superiores a 450°C (MUNIZ et al, 2013; MUNIZ et al¹, 2012; MUNIZ et al², 2012; NISGOSKI et al, 2014).

FIGURA 15 – IMAGENS MICROSCÓPICAS DE *Eucalyptus* spp. TRATADOS TERMICAMENTE.



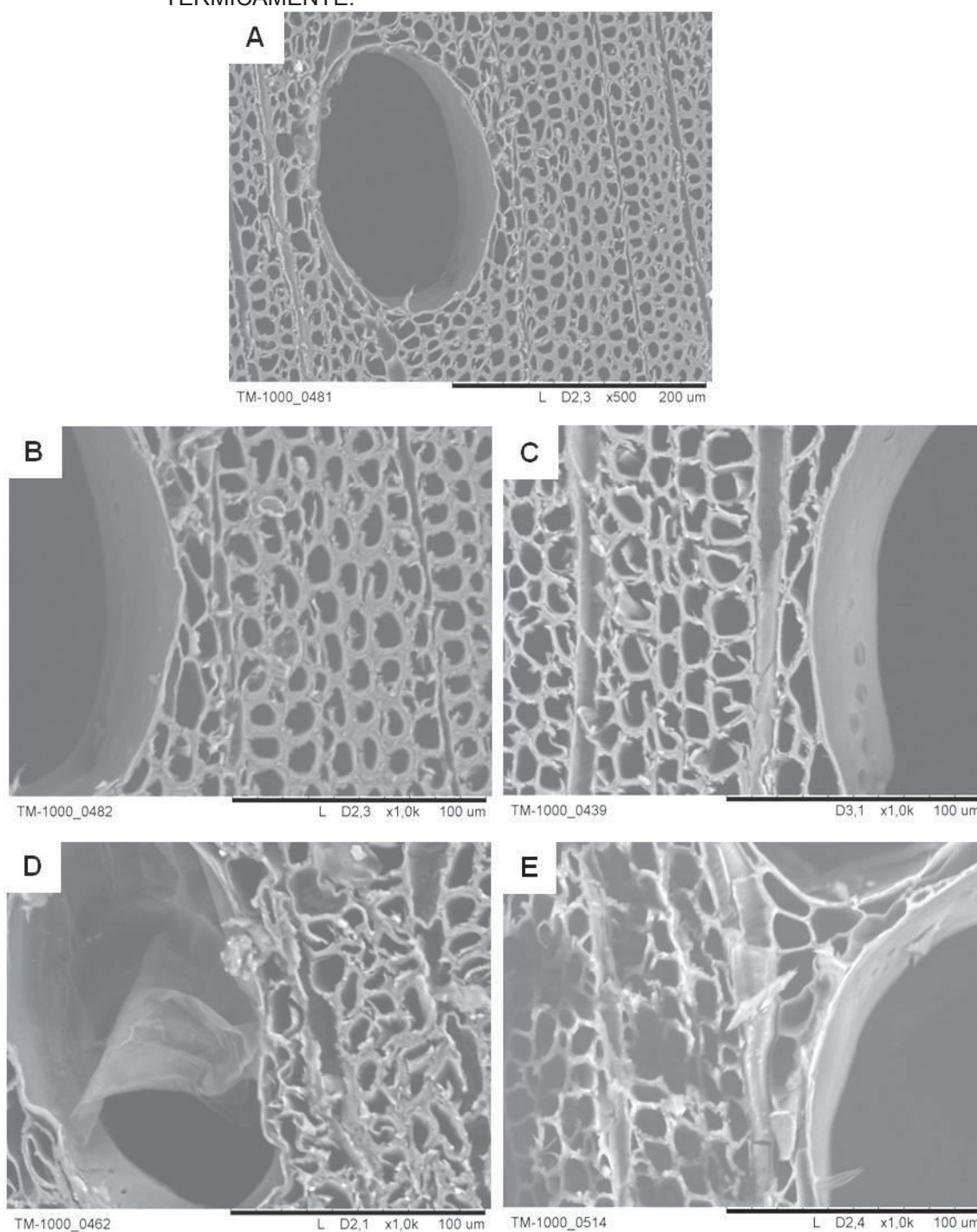
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A: *E. grandis*, 140°C/1h; B: *E. grandis*, 180°C/4h; C: *E. dunni*, 140°C/1h; D: *E. dunni*, 220°C/4h. Escala correspondente: 100µm.

A contração das amostras provocou aproximação das fibras, com diminuição dos lumes das mesmas, contudo essa modificação não refletiu em um aumento da massa específica da madeira, como será apresentado mais a frente, além de não ter alterado valores quantitativos relativos a anatomia da madeira.

O aumento da temperatura provocou uma maior degradação das fibras da madeira de *Eucalyptus* spp., inicialmente, a 180°C, a área mais afetada se restringia a proximidades dos vasos. Em temperaturas superiores, 220°C e 260°C, a degradação de células parenquimáticas e das fibras, através de pequenas fissuras, era mais visível em toda superfície transversal, porém, sempre com maior intensidade de deformações nas áreas próximas aos vasos (FIGURA 16).

FIGURA 16 – IMAGENS TRANSVERSAIS DE MEV DE *Eucalyptus* spp. TRATADOS TERMICAMENTE.



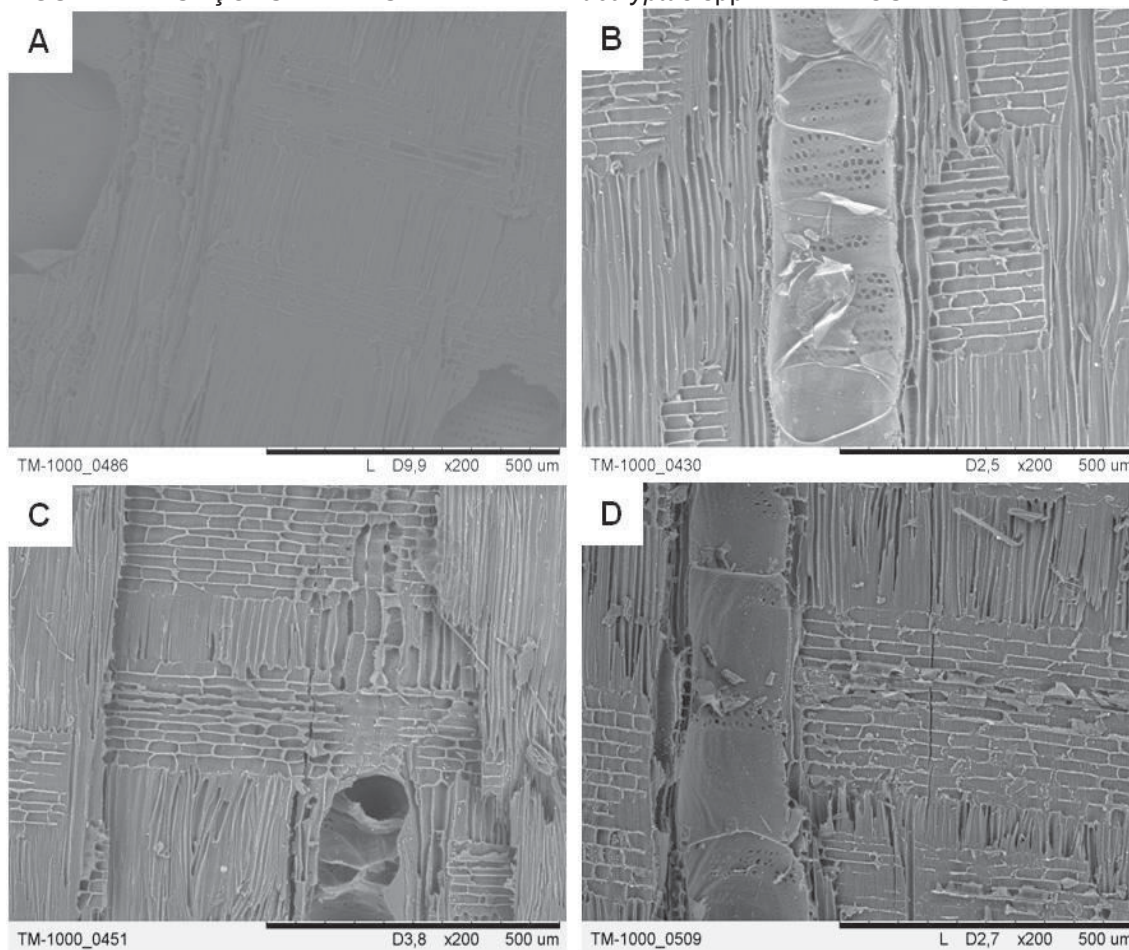
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A: 140°C/1h; B: 140°C/1h; C: 180°C/4h; D: 220°C/4h; E: 260°C/4h.

Boonstra et al² (2006), utilizando termo hidrólise, constatou o colapso das estruturas condutoras do xilema secundário, resultando em deformações das fibras libriformes diretamente ligadas a estes elementos.

Observando cortes longitudinais de *Eucalyptus* spp., a medida que a temperatura do tratamento aumenta, maiores danos são visíveis e mais evidentes nas células de parênquima radial, conforme FIGURA 17. Apesar do colapso de alguns elementos de vaso, as pontoações intervasculares não foram modificadas.

FIGURA 17 – SEÇÕES RADIAIS EM MEV DE *Eucalyptus* spp. TRATADOS TERMICAMENTE.



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A: 140°C/1h; B: 180°C/4h; C: 220°C/4h; D: 260°C/4h.

Em síntese, os danos causados a estrutura anatômica da madeira ficaram restritos a parede celular dos componentes anatômicos, a ação nas células parenquimáticas foram mais intensas e de maior destaque. As fissuras não representaram dano estético ao material, não sendo de fácil visualização a olho nu. Do ponto de vista morfológico as modificações constatadas não resultam em uma limitação para realização de tratamentos térmicos até a temperatura de 260°C.

4.2.2 Propriedades mecânicas da parede celular

Wagner et al (2014) cita que a nanoindentação aplicada a parede celular da madeira pode ser afetada pela preparação da amostra. Normalmente as amostras são incorporadas na resina ou em outros materiais que podem alterar os valores de dureza. Para evitar interferências nos valores do ensaio a madeira não recebeu a incorporação de outros materiais.

No caso do ensaio de madeiras em seu estado natural o coeficiente de variação aumenta consideravelmente a maneira em que se aumenta a profundidade do indentador. Tze et al (2007) citam a rugosidade da superfície como atenuante para o aumento do coeficiente de variação dos resultados, sendo que faces mais ásperas exibiam maior valor de CV. A preparação das superfícies em micrótomo de deslize não permitiu suficiente homogeneidade da superfície, sendo utilizada por Gindl e Schöberl (2004) a utilização de ultramicrótomo com lâmina de diamante para cortes de aproximadamente 0,2 μ m.

Ao estabelecer um limite de força de 20mN como parâmetro do ensaio, a variação do valor final da penetração do indentador foi de aproximadamente 7 μ m entre as amostras.

A metodologia não definida para medição de valores de propriedades mecânicas em escala nanométrica dificultou a comparação de valores entre diferentes espécies de madeira obtidas em demais trabalhos, a constar principalmente a profundidade de penetração.

A variabilidade dos valores obtidos em ensaios de nanoindentação, de acordo com Gindl e Schöberl (2004) e Tze et al (2007), está relacionada a posição do penetrador na madeira, visto que em escala nanométrica, o ângulo microfibrilar interfere nas propriedades mecânicas da parede celular, assim como a geometria do penetrador, neste caso, do tipo Berkovich.

Os valores médios do módulo de elasticidade e dureza da parede celular são demonstrados na TABELA 2 considerando valores obtidos em penetração máxima de 0,5µm.

TABELA 2 – VALORES DE MOE E DUREZA OBTIDOS EM ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO.

Temperaturas	Módulo de Elasticidade (Gpa)		Dureza (Gpa)	
	<i>Eucalyptus</i> spp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> spp.	<i>Pinus</i> sp.
140°C	4,72A	3,48A	0,19B	0,29A
	(1,43)	(1,68)	(0,08)	(0,07)
180°C	4,45A	2,16B	0,18B	0,10C
	(0,92)	(0,69)	(0,10)	(0,05)
220°C	4,37AB	1,07C	0,21B	0,06C
	(0,84)	(1,03)	0,05	(0,06)
260°C	3,58B	1,41BC	0,32A	0,15B
	(0,95)	(0,64)	(0,09)	(0,06)

FONTE: O autor (2019).

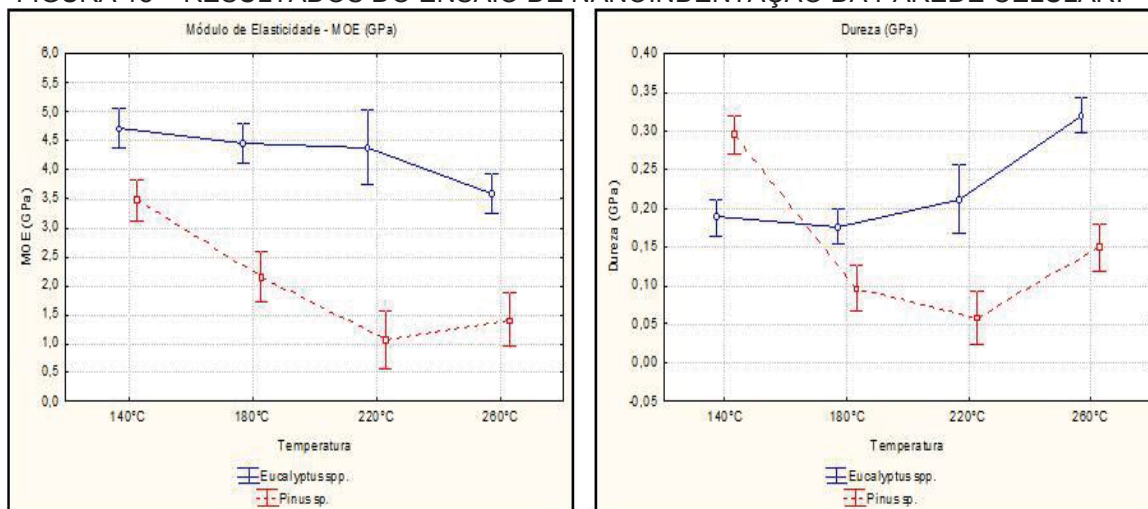
LEGENDA: Entre parênteses, valores de desvio padrão. Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferença estatística pelo teste de Tukey (P<0,05).

O módulo de elasticidade obtido a partir da incisão do indentador na parede celular apresentou comportamentos semelhantes para coníferas e folhosas. Para ambos os grupos foi observada a tendência de diminuição do MOE com o aumento da temperatura do tratamento, comprovada pela análise de correlação entre os fatores, apresentando valores de correlação de -0,88 e -0,92 para *Pinus* e *Eucalipto*, respectivamente.

O valor médio de módulo de elasticidade obtido para madeira de *Eucalyptus*, tratada a 140°C, foi de 4,72GPa, maior valor dentre todos os tratamentos. No entanto, GACITUA et al (2007) relata para madeira normal de *Eucalyptus nitens* valores de MOE entre 7 e 10GPa, consideravelmente superiores.

Para *Pinus* o maior valor de módulo de elasticidade, também para temperatura de 140°C, foi de 3,48GPa, porém ao comparar com o valor encontrado para a temperatura de 260°, a variação foi maior, uma redução de aproximadamente 60%, versus 24% para *Eucalyptus*, como visto na FIGURA 18. Estes valores de módulo de elasticidade estão próximos aos descritos por Cichocki Jr e Thomason (2002) na direção transversal da fibra, entre 0,7GPa e 3GPa (BERGANDER e SALMEN, 2000).

FIGURA 18 – RESULTADOS DO ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO DA PAREDE CELULAR.



FONTE: O autor (2019).

A diminuição do módulo de elasticidade como consequência do aumento de temperatura é a tendência esperada para quase todos os materiais, inclusive para madeiras. Bergander e Salmen (2000) concluem que para o módulo de elasticidade transversal da parede celular, as propriedades da hemicelulose são dominantes, dessa forma ao ocorrer a degradação térmica deste componente fundamental há consequência de redução no valor do MOE.

Comportamento semelhante ao obtido neste trabalho foi descrito por Zickler et al (2006), sendo que até a temperatura de 250°C os autores descrevem como constantes as propriedades mecânicas, havendo rápida diminuição do MOE entre 250 e 350°C, associada a degradação da celulose e evaporação de extrativos.

Na avaliação da influência da temperatura sobre a dureza da parede celular, para *Pinus* sp. as amostras tratadas a 140°C apresentaram o maior valor, 0,29GPa, apresentando diferença estatística em relação aos outros tratamentos. Em *Eucalyptus* foi observado aumento da dureza com aumento da temperatura, com o tratamento a 260°C significativamente maior, com média de 0,32GPa.

O aumento dos valores de dureza em fibras vegetais foi relatado por Bourmaud e Baley (2010) devido a exposição a altas temperaturas e, em menor proporção, pela eliminação da água do material.

A situação de diminuição nos valores de dureza da madeira relacionados com aumento da temperatura, considerando todo o conjunto celular, foi observada por Modes et al (2017).

Para madeira de *Picea* sp. valores encontrados estavam no intervalo entre 10GPa e 14GPa para módulo de elasticidade e próximos a 0,3GPa para dureza (SOCCALINGAME et al, 2015; ZICKLER et al, 2006).

Ao efetuar medidas em amostras retiradas do lenho adulto, são esperados maiores valores de dureza e MOE. Os valores obtidos no presente trabalho são inferiores aos acima descritos no caso do módulo de elasticidade da parede celular, tendo a maior ocorrência de lenho juvenil como provável causa para esta diferença.

A posição do material na árvore, especialmente no sentido medula-casca é comprovada por Wimmer et al (1997), que investigando as propriedades mecânicas de *Picea rubens* relataram valor médio de dureza da parede celular de 0,3GPa, com valores inferiores para madeira juvenil, 0,25GPa, e superiores para madeira adulta, 0,34GPa.

4.2.3 Rugosidade da superfície

A maior ocorrência de rachaduras em madeiras expostas a elevadas temperaturas já foi abordada em trabalhos de análise da anatomia destes materiais, porém, ocorrendo em temperaturas superiores a 400°C, se tratando de lenho carbonizado (FRANÇA, 2015; MUNIZ et al, ; NISGOSKI et al,).

Avaliando os materiais aqui expostos a temperaturas máximas de 260°C, não foram constadas alterações nos parâmetros de rugosidade da superfície como consequência do tratamento térmico para nenhuma das espécies, como demonstrado na TABELA 3.

TABELA 3 – VALORES DE RUGOSIDADE PARA SUPERFÍCIES DE *Eucalyptus* spp.

Espécie	Temp. (°C)	ISO 25178			EUR 15178N		
		Sq (µm)	Sz (µm)	Sa (µm)	Sk (µm)	Spk (µm)	Svk (µm)
<i>E. grandis</i>	140	28,24a	273,6a	20,84a	43,12a	42,97a	48,89a
	260	29,48a	261,6a	20,47a	46,26a	36,46b	45,69a
<i>E. saligna</i>	140	27,10a	245,9a	20,18a	52,00a	27,9a	39,31a
	260	20,37a	209,4a	14,60a	31,80a	24,32a	35,40a
<i>E. dunni</i>	140	19,29a	195,6a	13,78a	29,69a	25,91a	33,75a
	260	19,06a	195,6a	13,49a	29,87a	24,84a	31,65a

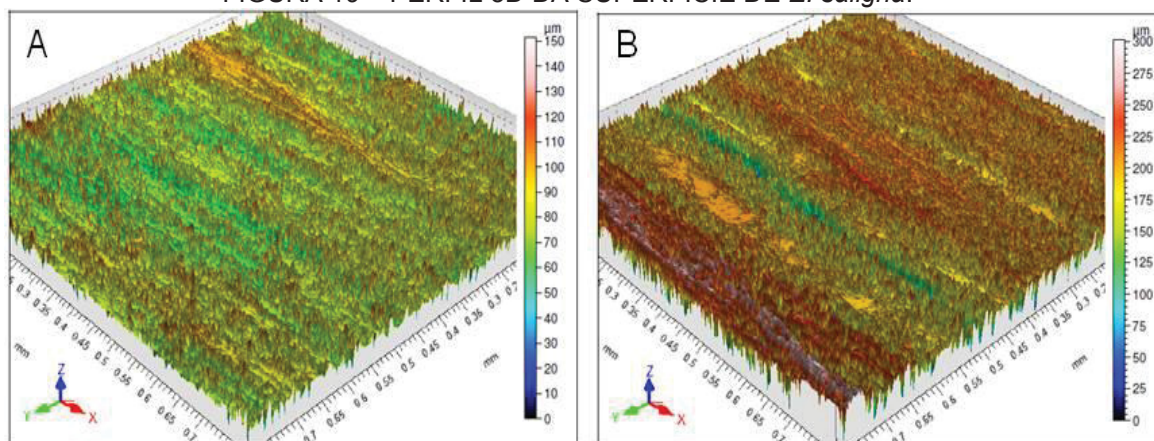
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Sq: Valor médio; Sz: Altura máxima do perfil de rugosidade; Sa: Rugosidade média; Sk: Profundidade da rugosidade do núcleo; Spk: altura reduzida do pico; Svk: profundidade reduzida do vale. Letras minúsculas iguais nas colunas, em valores da mesma espécie, denotam não diferença estatística pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Embora não significativos, com exceção de altura de pico reduzida (Spk) para *E. grandis*, é importante descrever que, com o aumento de temperatura, houve diminuição dos valores de Spk e altura do vale reduzida (Svk), seguindo a Norma Europeia 15178N e, rugosidade média (Sa), seguindo a ISO 25178. Para as outras variáveis obtidas não foram identificados padrões de variação para as espécies.

A redução da rugosidade superficial da madeira é esperada após a realização de tratamentos térmicos, tornando a superfície do material mais suave. Ao avaliar a superfície de *Acer* spp. após exposição a elevadas temperaturas, Korkut e Guller (2008), relataram a redução da rugosidade para todas as condições de tratamento utilizadas.

A variação constatada para algumas amostras através do gráfico gerado pela medição da rugosidade é demonstrada na FIGURA 19.

FIGURA 19 – PERFIL 3D DA SUPERFÍCIE DE *E. saligna*.

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A: Rugosidade a temperatura de 260°C (4h); B: Rugosidade a temperatura de 140°C (4h).

4.2.4 MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE

Mensurados os valores de ângulo de contato, os mesmos não apresentaram diferença estatística nos diferentes períodos avaliados (5s, 10s e 15s).

O comportamento do ângulo de contato das espécies pertencentes ao gênero *Eucalyptus* foi mais homogêneo, somente nos dois tratamentos com temperaturas mais elevadas os valores se distinguiram entre os diferentes tempos de exposição, como mostra a TABELA 4.

TABELA 4 – VALORES DO ÂNGULO DE CONTATO NAS AMOSTRAS.

Trat.	<i>Eucalyptus</i> spp.		<i>Pinus</i> sp.	
	1h	4h	1h	4h
Test.	102,0BC	102,0B	96,3B	96,3B
140°C	96,9Ca	99,9Ba	92,5Ba	87,9Cb
180°C	99,7BCa	103,1Ba	92,6Ba	101,5ABb
220°C	105,4Ba	109,8Ab	94,3Ba	104,0Ab
260°C	112,4Aa	102,6Bb	103,3Aa	100,1Aa

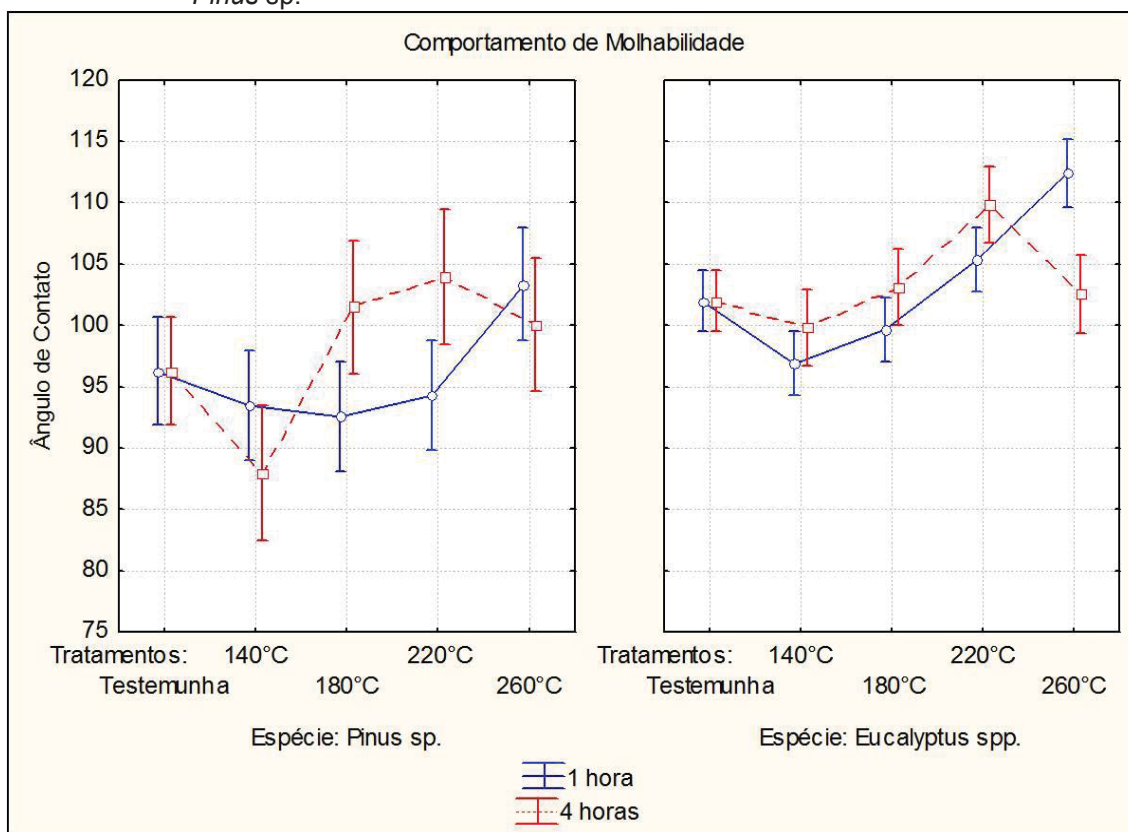
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Médias seguidas por mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($P < 0,05$).

Para ambos os tempos de exposição, amostras de *Pinus* sp. apresentaram maiores valores de ângulo de contato para temperatura de 260°C, resultando, após o tratamento, em uma superfície mais hidrofóbica, assim como verificado para *Eucalyptus*.

As espécies pertencentes ao gênero *Eucalyptus*, assim como observado por Cademartori et al (2012), de modo geral, apresentaram um aumento da repelência a água com um aumento da temperatura de exposição. Para todas as espécies os valores calculados para máxima temperatura, 260°C, superaram os valores da Testemunha, como visto na FIGURA 20.

FIGURA 20 – COMPORTAMENTO DO ÂNGULO DE CONTATO PARA *Eucalyptus* spp. E *Pinus* sp.



FONTE: O autor (2019).

No tempo de exposição de 4h os tratamentos realizados a temperatura de 220°C apresentaram os melhores resultados, não diferindo-se estatisticamente para *Pinus* sp., enquanto que para o menor tempo de exposição os maiores valores de ângulo de contato foram obtidos na temperatura de 260°C.

Luz et al (2008) apresentam a rugosidade e a heterogeneidade da superfície como fatores de influência no comportamento da molhabilidade em superfícies sólidas, como a da madeira. A não homogeneidade topográfica, assim como a não homogeneidade química, são os principais fatores que causam variação no ângulo de contato.

Pereira e Esteves (2009) citam que o aumento da cristalinidade da celulose resulta em maior dificuldade de acesso pela água aos grupos hidroxilas da macromolécula, tornando o material mais repelente a molécula de água como demonstrado neste trabalho.

Os resultados aqui obtidos para *Pinus* sp. demonstram um aumento da hidrofobicidade da superfície da madeira, assim como, Gérardin et al (2007) citam menor molhabilidade da madeira por solventes polares após a exposição a temperaturas elevadas, observando um aumento no ângulo de contato obtido para *Pinus silvestrys* tratados a 240°C por 8h. Os autores também trataram como próximo valores obtidos para coníferas e folhosas para energia livre da superfície da madeiral.

Para Gérardin et al (2007) a diminuição de grupos reativos livres presentes nas hemiceluloses estão fortemente envolvidos nos fenômenos de molhabilidade da madeira, portanto com a degradação térmica da hemicelulose, comprovada pelos espectros médios de FTIR, o comportamento esperado é o de aumento da hidrofobicidade do material.

4.3 VARIAÇÃO COLORIMÉTRICA DAS AMOSTRAS

As faces radiais e tangenciais das amostras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* sp. não apresentaram diferenças estatísticas, dessa forma os valores foram avaliados de maneira conjunta. Para exposição de 1h do material, em todos os parâmetros colorimétricos avaliados (L^* , a^* , b^* , C e h^*) não foram constatadas mudanças no tratamento de 140°C, a análise conjunta das coordenadas cromáticas é realizada através da observação do ΔE , conforme TABELA 5.

TABELA 5 – ΔE^* COM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO.

Tratamentos	<i>Pinus</i> sp.		<i>Eucalyptus</i> spp.	
	1h	4h	1h	4h
140°C	0,3	5,5	0,4	4,4
180°C	13,6	16,1	14,5	11,6
220°C	16,4	40,6	15,9	29,7
260°C	14,6	51,0	17,4	44,3

FONTE: O autor (2018).

Para os dois grupos, os maiores valores de ΔE foram observados para: 260°C (4h), 220°C (4h). No tempo de exposição de 1h, para *Pinus* sp. a temperatura de 220°C resultou em maior modificação colorimétrica da madeira.

O menor tempo de exposição provoca menor alteração no ΔE , sendo o período do tratamento térmico um parâmetro mais determinante para modificação na cor da madeira, em temperaturas relativamente elevadas.

Cademartori et al (2013) com tempos de exposição de 4h e 8h, para *Eucalyptus grandis*, concluíram que a o período do tratamento não foi relevante para as temperaturas testadas, com exceção da temperatura de 220°C. No presente trabalho, ao comparar o tempo de exposição nas mesmas temperaturas de tratamento, diferenças não foram constatadas somente para a temperatura de 140°C.

Para espécie *Pinus* sp., com relação ao parâmetro luminosidade, diferiram-se estatisticamente somente amostras expostas a temperaturas de 220°C e 260°C, como apresentado na TABELA 6.

TABELA 6 – VALORES DE COORDENADAS CROMÁTICAS PARA *Pinus* sp.

Tratamentos	<i>Pinus</i> sp.					
	L*		a*		b*	
	1h	4h	1h	4h	1h	4h
Testemunha	74,07A	74,07A	7,46A	7,46C	31,02A	31,02A
140°C	74,32Aa	68,77Bb	7,45Aa	8,70Bb	30,95Aa	31,81Aa
180°C	73,63Aa	58,49Cb	5,62Ca	11,51Ab	17,59Ba	29,84Ab
220°C	69,91Ba	36,68Db	5,65Ca	10,99Ab	15,26Ca	15,70Ba
260°C	70,23Ba	29,60Eb	6,59Ba	4,92Db	16,93Ba	6,17Cb

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Médias seguidas por mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($P < 0,05$).

Para espécie do mesmo gênero (*P. pinaster*), Esteves et al (2008), apresentaram forte correlação entre a diminuição da luminosidade e a composição química, atribuídas principalmente à formação de produtos a partir da degradação da hemicelulose. Outro aspecto importante relacionado a modificação colorimétrica da madeira, vem da quantificação do teor de extrativos, mesmo que substâncias cromóforas possuam alta massa molecular e sejam de difícil extração.

Na coordenada cromática verde-vermelho (a^*) a maior variação ocorreu para temperatura de 180°C e tempo de 4h, com um aumento superior a 50% frente a testemunha. Gierlinger et al (2004) apresenta a coordenada como diretamente afetada pelo teor de extrativos, sendo diretamente proporcional a presença de fenóis na superfície do material.

Evidenciou-se a perda da coloração amarelada da madeira de *Pinus* sp., verificada na diminuição dos valores da coordenada cromática azul-amarelo (b^*), cuja maior variação ocorreu a partir de 220°C para ambos tempos de exposição, em especial para 260°C, tempo de 4h, com redução superior a 80%. Conte et al (2014), ao avaliarem a influência de tratamento térmico para madeira de *Pinus elliotii*, descreveram um aumento desta coordenada até a temperatura de 170°C para posterior redução dos valores para amostras expostas a 210°C, comportamento não repetido no presente trabalho.

O comportamento observado para *Eucalyptus* spp. é apresentado na Tabela. As maiores alterações foram constatadas para coordenadas cromáticas a^* e b^* .

TABELA 7 – VALORES DE COORDENADAS CROMÁTICAS PARA *Eucalyptus* spp.

<i>Eucalyptus</i> spp.						
Tratamentos	L^*		a^*		b^*	
	1h	4h	1h	4h	1h	4h
Testemunha	62,52A	62,52A	10,14A	10,14A	25,44A	25,44A
140°C	62,09Aa	61,91Aa	10,21Aa	7,83Cb	25,38Aa	21,75Bb
180°C	66,65Ca	51,48Bb	5,99Ba	9,32Bb	12,14Ba	21,84Bb
220°C	64,51Ba	34,93Cb	5,35Ca	8,93Bb	10,43Ca	14,44Cb
260°C	61,71Aa	24,70Db	5,22Da	2,72Db	8,72Db	3,51Db

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Médias seguidas por mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($P < 0,05$).

Há a mesma tendência de escurecimento da madeira com aumento da temperatura, diminuição do valor de L^* , com valores de ΔL bem próximos ao calculados para *Pinus* sp. A modificação da luminosidade, provocada pelo aumento da temperatura em períodos curtos de tratamento provoca baixa alteração dos valores, com uma variação máxima de 6,6%.

Quanto à coordenada cromática a^* , alterações foram mais acentuadas para *Eucalyptus* spp. em relação ao *Pinus* sp., com diminuição de até 73% em 260°C e 4h.

As alterações no eixo a^* demonstraram que, em temperaturas de 180°C e 220°C, as maiores alterações ocorreram para o menor tempo de exposição, no caso de *Eucalyptus* spp.

O comportamento de maiores valores de alteração para temperaturas de 180°C e 220°C para o menor tempo de exposição também foi identificado, para ambos grupos, nos parâmetros b^* e C.

A redução da saturação (C), que trata da pureza da cor em relação a cor branca, com o aumento da temperatura também foi verificada, juntamente com a redução do ângulo de tinta (h^*), conforme TABELA 8.

TABELA 8 – COMPORTAMENTO DA SATURAÇÃO E DO ÂNGULO DE TINTA.

Trat.	<i>Pinus</i> sp.				<i>Eucalyptus</i> spp.			
	C		h^*		C		h^*	
	1h	4h	1h	4h	1h	4h	1h	4h
Test.	31,92A	31,92A	76,51A	76,51A	27,45A	27,45A	68,29A	68,29B
140°C	31,85Aa	33,00Aa	76,54Aa	74,85Aa	27,42Aa	23,17Bb	68,07Aa	70,09Ab
180°C	18,51Ba	32,00Ab	72,30Ba	68,91Ba	13,58Ba	23,80Bb	63,48Ba	66,59Cb
220°C	16,32Ca	19,21Bb	69,07Ca	53,89Cb	11,77Ca	17,01Cb	61,83Ca	57,54Db
260°C	18,19Ba	7,95Cb	68,71Ca	46,35Db	10,19Da	4,46Db	58,16Da	50,59Eb

FONTE: O autor (2019).

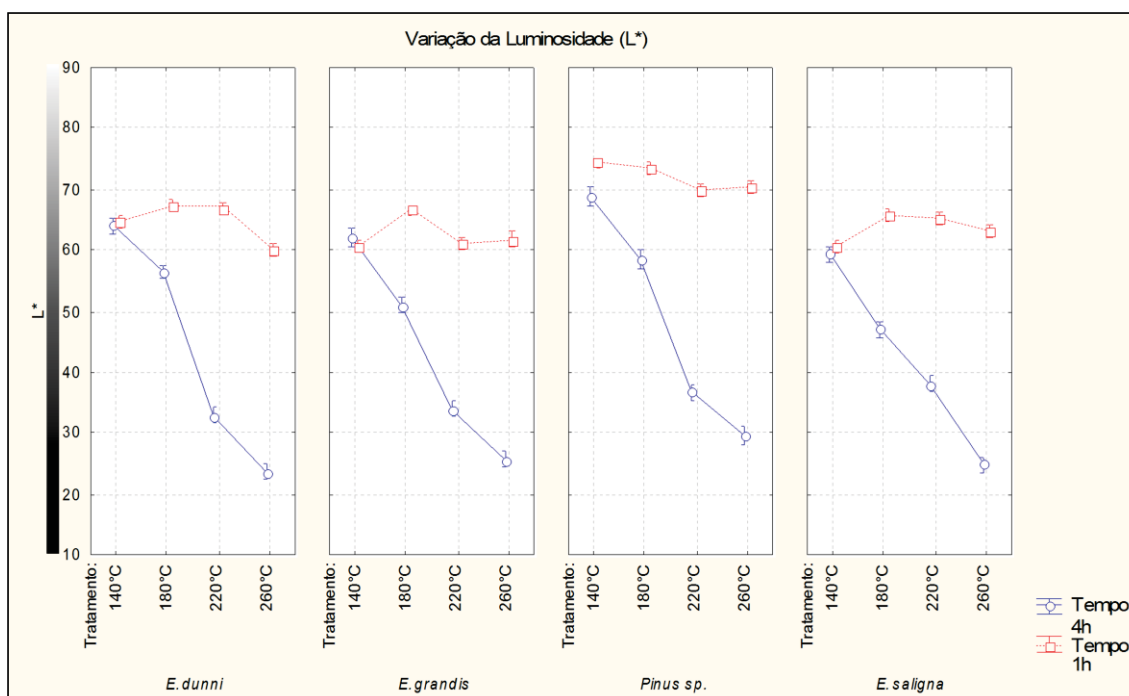
LEGENDA: Médias seguidas por mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($P < 0,05$).

A saturação (C) apresentou reduções mais acentuadas para 260°C (4), porém para 1h de exposição, os valores calculados foram muito próximos para 180, 220 e 260°C, inclusive com maiores valores de redução para 180 e 220°C quando comparados ao maior tempo de exposição.

Cadernatori et al (2013) confirma a redução da saturação pela maior influência de tons de cinza escuro nas faces, devido a exposição as elevadas temperaturas.

Kaciková et al (2013) apresentaram baixa variação colorimétrica a temperaturas inferiores a 187°C e descrevem um enegrecimento da superfície, já carbonizada, a uma temperatura de aproximadamente 270°C para um tempo de exposição de 90min. O escurecimento do material após o tratamento térmico é observado também por Griebeler et al (2018) e Esteves et al (2008), com diminuição do ΔL^* e aumento do ΔE^* . O comportamento do parâmetro L^* para as espécies pode ser observado na Figura 21.

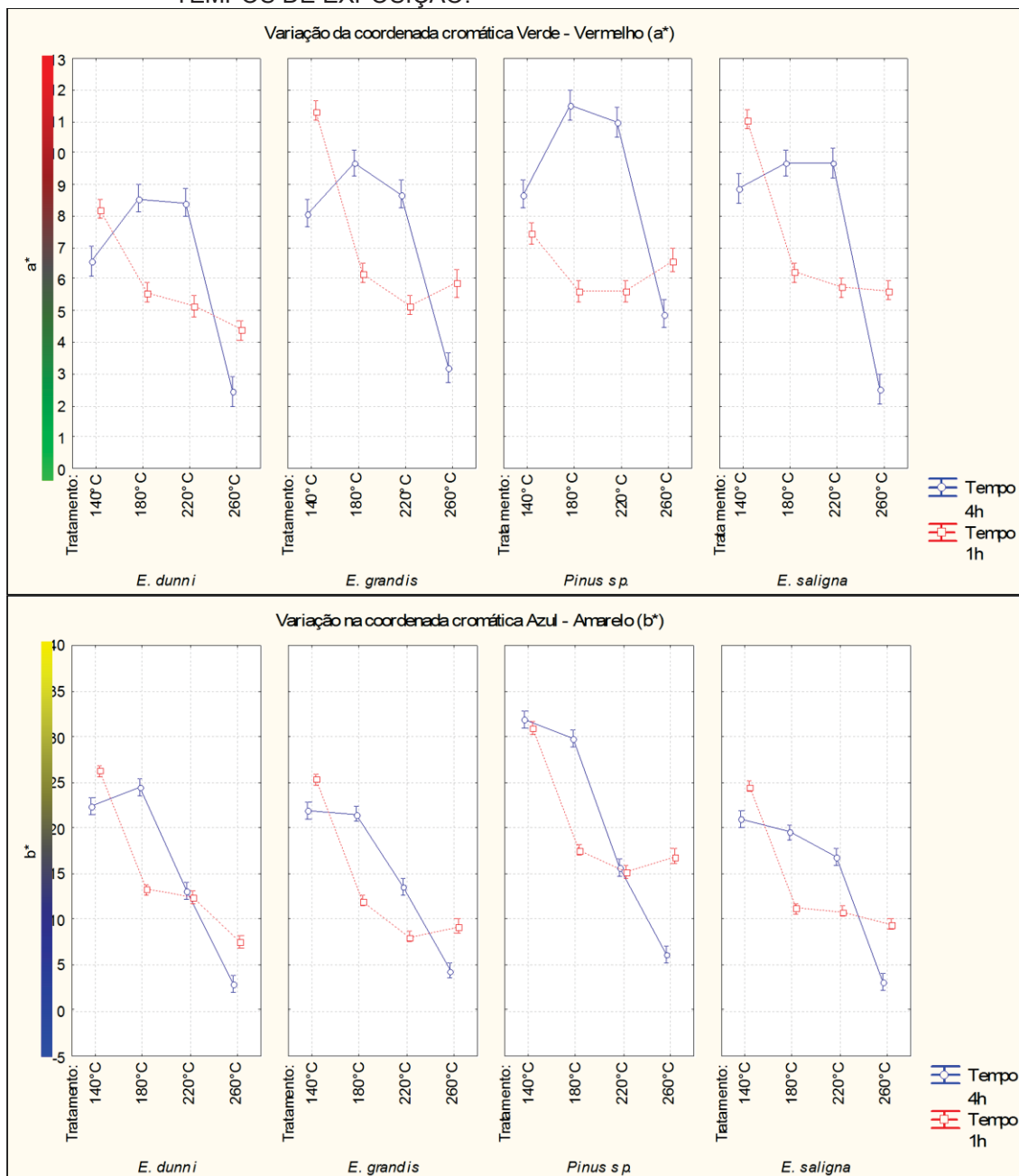
FIGURA 21 – VARIAÇÃO DA LUMINOSIDADE L^* PARA EM AMBOS OS TEMPOS DE EXPOSIÇÃO.



FONTE: O autor (2019).

No menor tempo de exposição, alterações foram somente verificadas nos tratamentos acima de 180°C, há tendência na aproximação da coloração para verde e azul para todas as espécies, observando a FIGURA 22 é possível indicar a diminuição nos valores para as coordenadas cromáticas a^* e b^* .

FIGURA 22 – VARIAÇÃO DO PARÂMETRO COLORIMÉTRICO a^* e b^* EM AMBOS OS TEMPOS DE EXPOSIÇÃO.



FONTE: O autor (2019).

Estas variações nos eixos cromáticos a^* e b^* , diminuição dos componentes de cor vermelha e amarela, respectivamente, foi observada por Esteves et al (2008) e classificada como vantajosa para valorização do aspecto estético de madeiras de *Pinus* e *Eucalyptus*.

4.4 MATRIZES DE CORRELAÇÕES

Para associação entre as variáveis, foi realizada análise de correlações entre os parâmetros quantitativos obtidos nos ensaios de caracterização do material tratado termicamente com maior tempo de exposição. As matrizes de correlação foram divididas de acordo com o grupo analisado, coníferas e folhosas, com visto na TABELA 9 e 10, respectivamente.

TABELA 9 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA *Pinus* SP

	TEMP	PM	TET	MOE	DUR	MOL	L*	a*	b*
TEMP	1,00	0,91	-1,00	-0,88	-0,59	0,70	-0,98	-0,51	-0,97
PM		1,00	-0,90	-0,61	-0,21	0,36	-0,85	-0,82	-0,94
TET			1,00	0,88	0,61	-0,72	0,98	0,50	0,96
MOE				1,00	0,88	-0,92	0,92	0,05	0,80
DUR					1,00	-0,99	0,62	-0,38	0,42
MOL						1,00	-0,71	0,23	-0,54
L*							1,00	0,44	0,97
a*								1,00	0,63
b*									1,00

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: TEMP: Temperatura do tratamento; PM: Perda de massa; TET: Teor de extrativos totais; MOE: Módulo de elasticidade da parede celular; DUR: Dureza da parede celular; MOL: Ângulo de contato; L*: Análise colorimétrica, iluminância; a*: Análise colorimétrica, eixo vermelho-verde; b*: Análise colorimétrica, eixo amarelo-azul. Valores destacados em vermelho foram considerados significativos pelo teste t ($P < 0,05$).

TABELA 10 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA *Eucalyptus* SPP

	TEMP	PM	TET	MOE	DUR	MOL	L*	a*	b*
TEMP	1,00	0,88	-0,98	-0,92	0,84	0,45	-1,00	-0,66	-0,93
PM		1,00	-0,86	-0,98	1,00	0,00	-0,86	-0,94	-0,98
TET			1,00	0,87	-0,84	-0,51	0,99	0,66	0,94
MOE				1,00	-0,96	-0,07	0,89	0,88	0,95
DUR					1,00	-0,04	-0,83	-0,96	-0,97
MOL						1,00	-0,51	0,31	-0,19
L*							1,00	0,64	0,93
a*								1,00	0,88
b*									1,00

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: TEMP: Temperatura do tratamento; PM: Perda de massa; TET: Teor de extrativos totais; MOE: Módulo de elasticidade da parede celular; DUR: Dureza da parede celular; MOL: Ângulo de contato; L*: Análise colorimétrica, iluminância; a*: Análise colorimétrica, eixo vermelho-verde; b*: Análise colorimétrica, eixo amarelo-azul. Valores destacados em vermelho foram considerados significativos pelo teste t ($P < 0,05$).

Ao observar a correlação obtida para os dois grupos avaliados, destacam-se algumas associações consideradas como significativas para ambos, que envolvem a temperatura, o teor de extrativos e a luminosidade.

Há relação inversamente proporcional entre a temperatura utilizada no tratamento térmico e o teor de extrativos totais. A correlação entre estas variáveis corrobora com a discussão apresentada no tópico relativo aos extrativos totais, consubstanciando a conclusão da migração dos extrativos para a superfície da madeira e sua posterior degradação térmica.

Outra associação está relacionada a temperatura do tratamento e a diminuição dos valores de L*, como já esperado, uma exposição da madeira a altas temperaturas e por períodos mais longos tem como principal alteração estética o escurecimento do material.

Ainda tratando da alteração colorimétrica da luminosidade da superfície, houve correlação significativa entre esta variável e o teor de extrativos totais. A correlação negativa ocorre com a grande maioria dos diferentes tipos de extrativos da madeira, especialmente os extraíveis em etanol tolueno e compostos fenólicos.

A relação direta entre os parâmetros, nesse caso, pode ser atribuída ao fato de que com o aumento da temperatura há maior degradação das hemiceluloses, causando escurecimento na madeira, e aumentando a quantidade de componentes acidentais em curto prazo. Em maiores períodos estes extrativos são degradados termicamente, resultando na correlação entre a luminosidade e o teor de extrativos totais da superfície do material (HUANG et al, 2012; MOYA et al, 2012; CADEMARTORI et al, 2013).

5 CONCLUSÕES

Com relação ao comportamento dos extrativos totais durante os tratamentos térmicos, o tempo de exposição é determinante para a variação da proporção de componentes acidentais na superfície da madeira.

Não foi possível identificar um mesmo padrão na variação de extrativos totais das espécies com o aumento da temperatura de tratamento.

A espectroscopia FTIR através do método DRIFT se mostrou eficiente para análise da madeira detectando alterações na composição química do material relacionadas com a degradação térmica dos componentes fundamentais da madeira.

Espectros obtidos para madeira de *Pinus* sp. se mostraram mais estáveis quando comparados com *Eucalyptus* spp., apresentando menores alterações nos picos visíveis entre o intervalo de 1800cm^{-1} a 800cm^{-1} .

A principal alteração qualitativa demonstrada pelo FTIR foi observada entre as bandas de 1800 e 1500cm^{-1} , associadas a hemiceluloses e degradadas em temperaturas de tratamento superiores a 220°C .

Espectros NIR para madeiras termorretificadas apresentam baixa alteração até temperaturas de 220°C e ao analisar as componentes principais para diferenciação dos tratamentos há evidente homogeneização química de madeiras tratadas a 260°C .

O arranjo celular da madeira não sofreu alterações significativas, a descrição anatômica das espécies permaneceu inalterada. As mudanças ocasionadas pela exposição à temperatura relativamente elevada são perceptíveis somente nas paredes celulares dos elementos do xilema secundário.

Células parenquimáticas estão mais vulneráveis a degradação provocada pela ação do calor. Até a temperatura de 260°C , alterações anatômicas são

pouco perceptíveis, sendo os danos celulares visíveis somente através de microscópio óptico ou microscópio eletrônico de varredura.

O módulo de elasticidade da parede celular diminui com o aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico, comportamento oposto ao verificado para dureza do material.

Danos na parede celular em virtude da exposição a temperatura inferiores a 260°C não provocam alterações significativas na topografia da superfície da madeira.

A exposição das amostras até a temperatura de 260°C, mesmo pelo período máximo de 4h, não resultou em alterações significativas na estrutura da superfície do material, permanecendo inalterada a rugosidade do material.

A alteração da higroscopicidade da superfície da madeira tratada termicamente apresenta baixa relação com modificações na topografia do material, a nível micrométrico, havendo maior influência das mudanças químicas da superfície.

De maneira geral, é possível associar o aumento de temperatura do tratamento térmico com uma alteração padrão no ângulo de contato da superfície da madeira, constatado pelos diferentes comportamentos obtidos para *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp.

As modificações químicas colaboram mais expressivamente do que as anatômicas para alterações de comportamento na superfície da madeira tratada termicamente.

Modificações colorimétricas foram mais evidentes na madeira após exposição a temperaturas maiores do que 180°C com comportamentos semelhantes para espécies de *Eucalyptus spp.* e *Pinus* sp.

O comportamento geral observado resulta em escurecimento do material com o aumento da temperatura de tratamento e diminuição dos valores nas coordenadas cromáticas a^* e b^* .

O tratamento térmico da madeira, a períodos maiores de exposição, tem como consequências principais na superfície da madeira: redução no teor de extrativos e escurecimento do material.

O uso de diferentes técnicas de caracterização voltadas para análise do comportamento da madeira, e agrupadas em um só trabalho, possibilitou uma visão mais abrangente das consequências da exposição ao calor deste material e a discussão da relação entre os fatores avaliados.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, P.G.R.; GONÇALEZ, J.C.; CAMARGOS, J.A.A. Propriedades da madeira de *Pinus caribaea* e *Eucalyptus grandis* estimadas por colorimetria. **Cerne**. v. 19, n. 3, p. 461-466. 2013.
- AWOYEMI, L.; JONES, P.I. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. **Wood Science and Technology**. v. 45, n. 2, p. 261-267. 2011.
- AYALA, U.; GURLEYEN, L.; ESTEVES, B.; GURLEYEN, T.; ÇAKICIER, N. Effect of heat treatment (Thermowood) on some surface properties of Parquet Beech (*Fagus orientalis* Lipsky.) with different layers of UV system applied. **Bioresouces**, v.12, n.2, p. 3876-3889. 2017.
- BATISTA, D.C.; OLIVEIRA, J.T.S.; PAES, J.B.P.; NISGOSKI, S.; MUNIZ, G.I.B. Effect of the Brazilian process of thermal modification on the physical properties of *Eucalyptus grandis* juvenile wood. **Madeiras – Ciencia y tecnología**. v. 20, n. 4, ahead of print. 2018.
- BERGANDER, A.; SALMÉN, L. Cell wall properties and their effects on the mechanical properties of fibers. **Journal of Materials Science**. v. 37, p. 151-156. 2002.
- BERNABEI, M.; BONTADI, J.; ALLEGRETTI, O. Observing anatomical modifications of wood during thermal treatment with ESEM. **Anais**. European Conference on Wood Modification. 5f. 2014.
- BICA, T.M.S. **Comportamento térmico e dinâmico de gotas incidentes em superfícies micro-estruturadas**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Mecânica. Instituto Técnico Superior da Universidade Técnica de Lisboa. 81f. 2011.
- BODÎRLĂU, R.; TEACA, C.A.; SPIRIDON, I. Preparation and characterization of composites comprising modified hardwood and wood polymers/poly (vinil chloride). **Bioresources**. v. 4, n. 4, p. 1285-1304. 2009.

BOONSTRA, M.J.; TJEERDSMA, B. Chemical analysis of heat treated softwoods. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 64, p. 204-211. 2006.

BOONSTRA, M.J.; RIJSDIJK, C.; SANDER, C.; KEGEL, E.; TJEERDSMA, B.; MILITIZ, H.; VAN ACKER, J.; STEVENS, M. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 1. Softwoods. **Maderas. Ciencia y tecnología**. v. 8, n.3, p. 193-208. 2006.

BOONSTRA, M.J.; RIJSDIJK, C.; SANDER, C.; KEGEL, E.; TJEERDSMA, B.; MILITIZ, H.; VAN ACKER, J.; STEVENS, M. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 2. Hardwoods. **Maderas. Ciencia y tecnología**. v. 8, n.3, p. 209-218. 2006².

BORMAUD, A.; BALEY, C. Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, n. 9, p. 1488-1494. 2010.

BRANDT, B.; ZOLLFRANK, C.; FRANKE, O.; FROMM, J.; GOKEN, M.; DURST, K. Micromechanics and ultrastructure of pyrolysed softwood cell walls. **Acta Biomaterialia**, v. 2, n. 11, p. 4345-4351. 2010.

BRITO, J.O.; GARCIA, J.N.; BORTOLETTO JÚNIOR, G.; PESSOA, A.M.C.; SILVA, P.H.M. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorretificação. **Cerne**, Lavras, v.12, n.2, p. 182-188, abr./jun. 2006.

CADEMARTORI, P.H.G. **Modificação da superfície de madeira e de produtos à base de madeira por plasma frio**. Tese. Doutorado em Engenharia Florestal. Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná. 139f. 2017.

CADEMARTORI, P.H.G.; SCHNEID, E.; GATTO, D.A.; BELTRAME, R.; STANGERLIN, D.M. Modification of static bending strength properties of *Eucalyptus grandis* heat-treated wood. **Materials Research**. v. 15, n. 6, p. 922-927. 2012.

CADEMARTORI, P.H.G; SCHNEID, E.; GATTO, D.A.; STANGERLIN, D.M.; BELTRAME, R. Thermal modification of *Eucalyptus grandis* wood: variation of colorimetric parameters. **Maderas. Ciencia y tecnología**. v. 15, n.1, p.57-64. 2013.

CADERMATORI, P.H.G. **Propriedades tecnológicas da madeira termorretrificada de três espécies de *Eucalyptus***. Dissertação. Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas. 133 f. 2012.

CAMARGOS, J.A.A.; GONÇALEZ, J.C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**. v. 71, p. 30-41. 2001.

CANDELIER, K.; CHAOUCH, M.; DUMARÇAY, S.; PETRISSANS, A.; PETRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Utilization of thermodesorption coupled to GC-MS to study stability of different wood species to thermodegradation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 2, p. 376-383. 2011.

CICHOCKI JR, F.R.; THOMASON, J.L. Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. **Composites Science and Technology**. v. 62, n. 5, p. 669-678. 2002.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Interciência. 606 f. 2000.

CONTE, B.; MISSIO, A.L.; PERTUZZATTI, A.; CADEMARTORI, P.H.G.; GATTO, D.A. Propriedades físicas e colorimétricas da madeira termorretrificada de *Pinus elliottii* var. *elliottii*. **Scientia Forestalis**. v. 42, n. 104, p. 555-563. 2014.

CROITORU, C.; SPIRCHEZ, C.; LUNGULEASA, A.; CRISTEA, D.; ROATA, I.C.; POP, M.A.; BEDO, T.; STANCIU, E.M.; PASCU, A. Surface properties of thermally treated composite wood panels. **Applied Surface Science**, v. 438, p. 114-126. 2018.

EBENSTEIN, D.M.; PRUITT, L. Nanoidentation of biological materials. **Nanotoday**, v. 1, n. 3, p. 26-33. 2006.

ESTEVEES, B.; MARQUES, A.V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. **Maderas. Ciencia y tecnología**. v. 15, n. 2, p. 245-258. 2013.

ESTEVEES, B.; MARQUES, A.V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Science and Technology**. v. 42, n. 5, p. 369-384. 2008.

ESTEVEES, B.; PEREIRA, H.M. Wood modification by heat treatment: a review. **Bioresources**, v.4, n. 1, p. 370-404. 2009.

EVORA, M.C.; GONÇALVES, O.L.; DUTRA, R.C.; DINIZ, M.F.; WIEBECK, H.; SILVA, L.G.A. Comparação de técnicas FTIR de transmissão, reflexão e fotoacústica na análise de Poliamida-6, reciclada e irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 12, n. 1, p. 60-68. 2002.

EVERT, R.F. **Anatomia das plantas de Esau: meristemas, células e tecidos do corpo da planta: sua estrutura, função e desenvolvimento**. Blucher. Tradução da 3ª Ed. 726 f. 2013.

FACKLER, K.; STEVANIC, J.S.; TERS, T.; HINTERSTOISSER, B.; SCHWANNINGER, M.; SALMÉN, L. Localisation and characterization of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FTIR-IR imaging microscopy. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 47, n. 6, p. 257-267. 2010.

FRANÇA, R.F. **Estrutura anatômica da madeira e do carvão de espécies da Caatinga e suas propriedades**. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná. 102f. 2015.

GACITUA, W.E; BALLERINI, A.A.; LASSERRE, J.P.; BAHR, D. Nanoindentaciones y ultraestructura en Madera de *Eucalyptus nitens* com micro y meso grietas. **Madeiras, Ciencia y Tecnología**. v. 9, n.3, p. 259-270. 2007.

GÉRARDIN, P.; PETRIC, M.; PETRISSANS, M.; LAMBERT, J.; EHRHARDT, J.J. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. **Polymer Degradation and Stability**. v. 92, n.4, p. 653-657. 2007.

GIERLINGER, N.; JACQUES, D.; GRABNER, M.; WIMMER, R.; SCHWANNINGER, M.; ROZENBERG, P.; PAQUES, L. Colour os larch heartwood and relationships to extractives and brown-rot decay resistance. **Trees**. v. 18, n.1, p. 102-108. 2004.

GINDL, W.; SCHÖBERL, T. The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 35, n. 11, p. 1345-1349. 2004.

GONZALES-PEÑA, M.M.; CURLING, S.F.; HALE, M.D.C. On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n.12, p. 2184-2193. 2009.

GRIEBELER, C.G.O.; MATOS, J.L.M.; MUNIZ, G.I.B.; NISGOSKI, S.; BATISTA, D.C.B.; RODRÍGUEZ, C.E. Colour responses of *Eucalyptus grandis* wood to the Brazilian process of thermal modification. **Madeiras – Ciencia y tecnología**. v. 20, n. 4, ahead of print. 2018.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. A spectrophotometric and chemical study on color modification of het-treated wood during artificial weathering. **Applied Surface Science**. v. 258, n. 14, p. 5360-5369. 2012.

JIN, T.; KANG, C.W.; LEE, N.H.; KANG, H.Y.; MATSUMURA, J. Changes in the color and physical properties of wood by high temperature heat treatment. **Journal od the Facultry of Agriculture**, v. 56, n. 1. P. 129-137. 2011.

KACIKOVÁ, D.; KACIK, F.; CABALOVÁ, I.; DURKOVIC, J. Effects os thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood. **Bioresources Technology**. v. 144, p. 669-674. 2013.

KESIK, H.I.; KORKUT, S.; HIZIROGLU, S.; SEVIK, H. An evaluation of properties of four heat treated wood species. **Industrial Crops and Products**, v. 60, p. 60-65. 2014.

KORKUT, D.S.; BUDACKI, M. The effects of high-temperature heat-treatment on physical properties and surface roughness of rowan (*Sorbus aucuparia* L.) wood. **Wood Research**. v. 55, n.1, p. 67-78. 2010.

KORKUT, D.S.; GULLER, B. The effects of heat treatment on physical properties and surface roughness of red-bud maple (*Acer trautvetteri* Medw.) wood. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 8, p. 2846-2851. 2008.

LENGOWSKI, E.C.; MUNIZ, G.I.B.; KLOCK, U.; NISGOSKI, S. Potential use of NIR and visible spectroscopy to analyze chemical properties of thermally treated wood. **Maderas – Ciencia y tecnología**. v. 20, n. 4, ahead of print. 2018.

LI, T.; CHENG, D.; AVRAMIDIS, S.; WALINDER, M.E.P.; ZHOU, D. Response of hygroscopicity to heat treatment and its relation to durability of thermally modified wood. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 671-676. 2017.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**. v. 54, p. 174-183. 2008.

MAGALHÃES, W.L.E.; ZANGISKI, F.; KLEIN, C.H.; HIGA, A.R. Uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para predição não-destrutiva de densidade básica da madeira de *Pinus taeda*. **Comunicado Técnico – EMBRAPA FLORESTAS**. N. 159, 4 f. 2006.

MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-Gc/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. **Journal os Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 79, n. 1-2, p. 61-70. 2007.

MISSIO, A.L.; MATTOS, B.D.; CADEMARTORI, P.H.G.; PERTUZZATTI, A.; CONTE, B.; GATTO, D.A. Thermochemical and physical properties of two fast-growing eucalypt Woods subjected to two-step freeze-heat treatments. **Thermochimica Acta**. v. 615, n. 10, p. 15-22. 2015.

MODES, K.S.; SANTINI, E.J.; VIVIAN, M.A.; HASELEIN, C.R. Efeito da termorreificação nas propriedades mecânicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. **Ciência Florestal**. v. 27, n.1, p. 291-302. 2017.

MOYA, R.; FALLAS, R.S.; BONILLA, P.J.; TENORIO, C. Relationship between wood color parameters measured by the CIELab system and extratives and phenol content in fast-growth plantation. **Molecules**. v. 17, p. 3639-3652. 2012.

MUNIZ, G.I.B.; FRANÇA, R.F.; FIORESE, A.E.; NISGOSKI, S. Análisis de La estructura anatômica de La madeira y Del carbón de dos espécies de Sapotaceae. **Maderas, Ciencia y tecnologia**. v. 15, n.3, p. 311-320. 2013.

MUNIZ, G.I.B.; NISGOSKI, S.; FRANÇA, F.Z.; Anatomia comparativa da madeira e do carvão de *Cedrelinga catenaeformis* Ducke e *Enterolobium schomburgkii* Benth. para fins de identificação. **Scientia Forestalis**. v. 38, n. 94, p. 291-297. 2012¹.

MUNIZ, G.I.B.; NISGOSKI, S.; SCHARDOZIN, F.Z.; FRANÇA, R.F. Anatomia do carvão de espécies florestais. **Cerne**. v. 18, n.3, p. 471-477. 2012².

MUNIZ, G.I.B.; MAGALHÃES, W.L.E.; CARNEIRO, M.E.; VIANA, L.C. Fundamentos e estado da arte da espectroscopia no infravermelho próximo no setor de base florestal. **Ciência Florestal**. v. 22, n. 4, p. 865-875. 2012³.

MUSTER, T.H.; PRESTIDGE, C.A.; HAYES, R.A. Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 176, p. 253-266. 2001.

NISGOSKI, S.; MUNIZ, G.I.B.; BATISTA, F.R.R.; MOLLEKEN, R.E. Influence of carbonization temperature on the anatomical characteristics of *Ocotea porosa* (Nees & Mart. Ex Nees) L. Barroso. **Wood Sci Technol**. v. 48, p. 301-309. 2014.

NISGOSKI, S.; MUNIZ, G.I.B.; MORRONE, S.; SCHARDOZIN, F.Z.; FRANÇA, R.F. NIR and anatomy of wood and charcoal from Moraceae and Euphorbiaceae species. **Ciência da Madeira**. v. 6, p. 183-190. 2015.

NISGOSKI, S. KLOCK, U.; BATISTA, F.R.R.; SCHARDOZIN, F.Z.; CONSALTER, R.; MOTTA, A.C.V. Uso do NIR na discriminação de árvores em diferentes adubações com base nos espectros da madeira e da casca. **Ciência da Madeira**. v. 7, p. 100-110. 2016.

NISGOSKI, S.; MUNIZ, G.I.B.; GONÇALVES, T.A.P.; BALLARIN, A.W.; Use of visible and near-infrared spectroscopy for discrimination of Eucalypt species by examination of solid samples. **Journal of Tropical Science**. v. 29, p. 371-379. 2017.

OBERLI, L.; CARUSO, D.; HALL, C.; FABRETTO, M.; MURPHY, P.J.; EVANS, D. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 210, p. 47-57. 2014.

OZGENÇ, O.; DURMAZ, S.; BOYACI, I.H.; EKSI-KOCAK, H. Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 171, p. 395-400. 2017.

PANDEY, K.K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **Applied Polymer**. v. 71, n. 12, p. 1969-1975. 1999.

PANDEY, K.K. A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. **Polymer Degradation and Stability**. v. 87, n. 2, p. 375-379. 2005.

PASTORE, T.C.; OLIVEIRA, C.C.K.; RUBIM, J.C.; SANTOS, K.O. Efeito do intemperismo artificial em quarto madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Química Nova**. v. 31, n. 8, p. 2071-2075. 2008.

PEREIRA, B.L.C.; CARNEIRO, A.C.O.; CARVALHO, A.M.M.L.; TRUGILHO, P.F.; MELO, I.C.N.A.; OLIVEIRA, A.C. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**. v. 37, n.3, p. 567-576. 2013

POLETTO, M.; ZATTERA, A.J.; SANTANA, R.M.C. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**. v. 123, p. 07-12. 2012.

PRIADI, T.; HIZIROGLU, S. Characterization of heat treated wood species. **Materials & Design**. v. 49, p. 575-582. 2013.

SALCA, EMILIA-ADELA.; HIRIZOGLU, S. Evaluation of hardness and surface quality of different wood species as function of heat treatment. **Materials and Design**, v. 62, p. 416-423. 2014.

SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J.; FACKLER, K. A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. v. 19, n. 5, p. 287-308. 2011.

SILVEIRA, E.A.; LIN, B.; COLIN, B.; CHAOUCH, M.; PETRISSANS, A.; ROUSSET, P.; CHEN, W.X.; PETRISSANS, M. Heat treatment kinetics using three-stage approach for sustainable wood material production. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 563-571. 2018.

SOCCALINGAME, L.; BOURMAU, A.; PERRIN, D.; BÉNÉZET, J.C.; BERGERET, A. Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: Impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties. **Polymer Degradation and Stability**. v. 113, p 72-85. 2015.

TAPPI TEST METHODS. **T 204 CM-97**. Solvent extractives of wood and pulp. 1997.

TJEERDSMA, B.F.; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; TEKELY, P.; AND MILITZ, H. Characterisation of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v.56, p. 149-153. 1998.

TJEERDSMA, B.F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz Roh Werkst**, v. 63, n. 2, p. 102-111. 2005.

TZE, W.T.Y.; WANG, S.; RIALS, T.G.; PHARR, G.M.; KELLEY, S.S. Nanoindentation of wood cell walls: Continuous stiffness and hardness measurements. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 38, n. 3, p. 945-953. 2007.

WAGNER, L.; BADER, T.K.; BORST, K. Nanoindentation of wood cell walls: effects of sample preparation and indentation protocol. **Journal of Material Science**. v. 49, n. 1, p. 94-102. 2014

WEILAND, J.J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz als Roh- und Werkstoff**. v. 61, n.3, p. 216-220. 2003.

WIMMER, R.; LUCAS, B.N.; TSUI, T.Y.; OLIVER, W.C. Longitudinal hardness and Young's modulus of spruce tracheid secondary walls using nanoindentation technique. **Wood Science and Technology**. v. 31, p. 131-141. 1997.

WORKMAN JR, J. **The handbook of organic compounds**. Academic Press. 1493p. 2000.

YILDIZ, S.; GEZER, E.D.; YILDIZ, U.C. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment**, v. 41, p. 1762-1766. 2006.

ZANUNCIO, A.J.V.; FARIAS, E.S.; SILVEIRA, T.A. Termorreificação e colorimetria da madeira de *Eucalyptus grandis*. **Floresta e Ambiente**. 2014.

ZANUNCIO, A.J.V.; NOBRE, J.R.C.; MOTTA, J.P.; TRUGILHO, P.F. Química e colorimetria da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Mill ex Maiden termorreificada. **Revista Árvore**. v. 38, n.4, p. 765-770. 2014².

ZHANG, J.; QU, L.; WANG, Z.; ZHAO, Z.; ELE, Z. YI, S. Simulation and validation of heat transfer during wood heat treatment process. **Results in Physics**, v. 7, p. 3806-3812. 2017.

ZICKLER, G.A.; SCHÖBERL, T.; PARIS, O. Mechanical properties of pyrolysed wood: a nanoindentation study. **Philosophical Magazine**. v. 86, n. 10, p. 1373-1386. 2006.